

**Synthese und Redoxverhalten methylen- und  
sulfonbrückenverknüpfter, molekulareinheit-  
licher Modellsubstanzen für Redoxpolymere  
entsprechenden Aufbaus**

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

**Hans-Jürgen Beyer**

aus Pößneck

1969

Druck:  
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT  
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V  
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE  
1 Berlin 33, Garystr. 45

**Synthese und Redoxverhalten methylen- und  
sulfonbrückenverknüpfter, molekulareinheit-  
licher Modellsubstanzen für Redoxpolymere  
entsprechenden Aufbaus**

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Hans-Jürgen Beyer**

aus Pößneck



1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juni 1969

Tag der Promotion:

29. SEP. 1969

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt. Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, der diese Arbeit anregte, ihre Durchführung ermöglichte und sie stets förderte. Ferner möchte ich der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums Dank sagen.

# I n h a l t

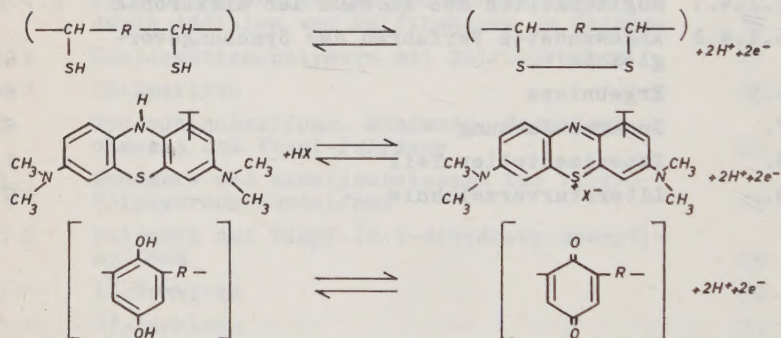
|                                                                                                   | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                                     | 6     |
| 2. Aufgabenstellung                                                                               | 7     |
| 3. Neu dargestellte Substanzen (Übersicht)                                                        | 8     |
| 4. Synthesen                                                                                      | 10    |
| 4.1 Mehrkernverbindungen mit Methylenbrücken                                                      | 10    |
| 4.2 Hydrochinonsulfone. Modellsubstanzen und Kondensationspolymere                                | 12    |
| 4.2.1 Zweikernverbindungen als Modellsubstanzen                                                   | 13    |
| 4.2.1.1 Ausgangsprodukte und deren Derivate                                                       | 13    |
| 4.2.1.2 Kondensation zu Methoxy-diphenylsulfonen                                                  | 14    |
| 4.2.1.3 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen durch Entmethylierung mit Bortribromid             | 17    |
| 4.2.1.4 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen über den Weg der acetylierenden Entmethylierung    | 18    |
| 4.2.1.5 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen durch Addition von Sulfinsäuren an Chinone         | 18    |
| 4.2.2 Kondensationspolymere mit Sulfonbrücken                                                     | 21    |
| 4.2.3 IR-Spektren                                                                                 | 25    |
| 4.3 Hydrochinonsulfone. Monomere, Modellsubstanzen und Vinyl-Polymere                             | 25    |
| 4.3.1 Monomere und Modellsubstanzen für Vinyl-Polyhydrochinonsulfone                              | 25    |
| 4.3.2 Polymere des Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfons                                           | 28    |
| 4.3.3 IR-Spektren                                                                                 | 30    |
| 4.3.4 UV-Spektren                                                                                 | 31    |
| 5. Redoxuntersuchungen                                                                            | 32    |
| 5.1 Grundsätzliches                                                                               | 32    |
| 5.2 Methylenbrückenverknüpfte Systeme                                                             | 33    |
| 5.3 Sulfonbrückenverknüpfte Systeme                                                               | 37    |
| 5.3.1 Problematik der potentiometrischen Vermessung infolge der Instabilität der Sulfonchinonform | 37    |
| 5.3.2 Versuche zum Auffinden einer geeigneten Meßmethode                                          | 39    |
| 5.3.3 Das Redoxverhalten von Hydrochinonsulfonen bei der potentiometrischen Titration             | 43    |
| 5.3.3.1 Bivalente Hydrochinonsulfone ohne weitere Substituenten im Hydrochinonkern                | 43    |

|         |                                                                                                                          |    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3.3.2 | Bivalente Hydrochinonsulfone mit zusätzlichen Substituenten im Hydrochinonkern                                           | 46 |
| 5.3.3.3 | Tetravalente Hydrochinonsulfone                                                                                          | 48 |
| 5.3.3.4 | Titrationsversuche an Polymeren                                                                                          | 51 |
| 5.3.4   | Einfluß der Acetationenkonzentration auf den "pH-Wert" des wasserfreien Eisessigs und die Höhe des Mittelpunktpotentials | 52 |
| 6.      | Die automatische Titrierapparatur                                                                                        | 53 |
| 6.1     | Einleitung                                                                                                               | 53 |
| 6.2     | Der Aufbau der automatischen Titrierapparatur                                                                            | 56 |
| 6.2.1   | Die Meßzelle                                                                                                             | 56 |
| 6.2.2   | Die Bürette                                                                                                              | 56 |
| 6.2.3   | Die Meßanordnung von den Elektroden bis zum Schreiber                                                                    | 58 |
| 6.2.4   | Die Elektronik und die durch sie gesteuerten Regelvorgänge                                                               | 59 |
| 6.2.4.1 | Möglichkeiten des Aufbaus der Elektronik                                                                                 | 59 |
| 6.2.4.2 | Angewendetes Verfahren des Spannungsvergleichs                                                                           | 60 |
| 6.3     | Ergebnisse                                                                                                               | 64 |
| 7.      | Zusammenfassung                                                                                                          | 65 |
| 8.      | Experimenteller Teil                                                                                                     | 73 |
| 9.      | Literaturverzeichnis                                                                                                     | 94 |

## 1. Einleitung

Der Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese von Redoxpolymeren und deren Modellsubstanzen sowie Untersuchungen des Redoxverhaltens an Hand von potentiometrischen Titrations.

Redoxpolymere<sup>1)</sup> sind hochmolekulare Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, in Kontakt mit reaktionsfähigen Ionen oder Molekülen ihrer Umgebung reversibel Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Hierbei findet meist gleichzeitig mit jedem Elektron, das aufgenommen oder abgegeben wird, die Aufnahme oder Abgabe eines Ions mit positiver Ladung statt. Einige Beispiele für Redoxreaktionen an Polymeren sind nachstehend aufgeführt:



Die ersten Redoxpolymeren mit Hydrochinon-Chinon-Redoxgruppen wurden 1944 von GRIESSBACH, LAUTH und MEIER<sup>2)</sup> synthetisiert. Die systematische Forschung setzte jedoch erst 1949 mit den Arbeiten CASSIDY über das Vinylhydrochinon und etwas später mit Arbeiten MANECKES über Kondensationspolymere auf Chinonbasis ein.

Die große Anzahl der erscheinenden Veröffentlichungen beweist das Interesse an dem Arbeitsgebiet. Einige Schwerpunkte der Arbeiten sind: Darstellung von technisch anwendbaren Redoxpo-

lymeren und ihren Modellsubstanzen zur Klärung des Redoxverhaltens und Redoxpolymere mit besonderen Eigenschaften (z.B. Wasserlöslichkeit, hohes Redoxpotential).

## 2. Aufgabenstellung

Um zu neuen Erkenntnissen über polymere Redoxsysteme zu gelangen, wurde seit etwa 10 Jahren der Weg gegangen, molekulareinheitliche Segmente aus dem Polymeren herzustellen und zu untersuchen. Die Grundidee war, immer größere struktur- und molekulareinheitliche Bausteine herzustellen, um so zu Oligomeren zu gelangen, deren Molgewichte sich immer mehr dem der Polymeren annäherten. Da molekulareinheitliche Oligomere genau definierte chemische Substanzen sind, sollte eine Untersuchung des Redoxverhaltens einer Reihe solcher Bausteine Aufschluß über das Redoxverhalten des Polymeren geben. Solche Redoxuntersuchungen wurden von MANECKE et al.<sup>3)</sup> bis 7) potentiometrisch und LINDSEY et al.<sup>8)</sup> polarographisch an Modellsubstanzen für Phenol-Hydrochinon-Formaldehyd-Kondensationspolymere und von CASSIDY et al.<sup>9)</sup> an Modellsubstanzen für Vinylpolymere potentiometrisch durchgeführt. Die von den Autoren untersuchten Substanzen haben Redoxpotentiale ( $E'_0$ , bezogen auf pH=0) bis etwa 700 mV. Um Redoxsysteme mit höheren Potentialwerten zu erhalten, ist es notwendig, potentialerhöhende Substituenten in den Chinokern einzuführen. Solche Systeme sind wegen ihres höheren Redoxpotentials im Hinblick auf möglicherweise an entsprechenden Polymeren durchführbare Reaktionen interessant.

Da Polysulfone in jüngster Zeit Gegenstand vieler Arbeiten (Zusammenfassungen siehe <sup>10)</sup> bis <sup>12)</sup>) sind und wegen der besonderen Eigenschaften der potentialerhöhenden Sulfongruppe (erhebliche Stabilität gegenüber Säuren, Basen, Oxydations- und Reduktionsmitteln) besonderes Interesse verdienen, sollten Polyhydrochinonsulfone und deren Modellsubstanzen dargestellt werden. Das Redoxverhalten sollte untersucht werden. Da bekannt ist <sup>13)</sup>, <sup>14)</sup>, daß sulfonsubstituierte Hydro-

chinone in ihrer oxydierten Form in wäßrigen Medien instabil sind, sollte geprüft werden, unter welchen experimentellen Bedingungen derartige Verbindungen zumindest so stabil sind, daß eine völlig eindeutige und unbezweifelbare Bestimmung ihrer Redoxpotentiale durch kontinuierliche potentiometrische Titration möglich wurde. Da bisher keine derartige Meßmethode bekannt geworden ist, sollte ein neues Meßverfahren erarbeitet werden.

Vergleiche mit methylenverbrückten Modellssubstanzen sollten durchgeführt werden. Dazu sollte außerdem eine tetravalente, methylenverbrückte Zweikernverbindung, deren einer Hydrochinonkern mit potentialerhöhenden (Cl) und deren anderer Kern mit potentialsenkenden Substituenten ( $\text{CH}_3$ ) besetzt war, potentiometrisch auf die Form der Titrationskurve untersucht werden.

Um die potentiometrische Titration unabhängig von jeder individuellen Ablesung des Potentialwertes bei "Gleichgewicht" durchführen zu können, sollte im Rahmen dieser Arbeit eine automatische Titrierapparatur aufgebaut werden, die nach unabhängigen, vorwählbaren Kriterien den Gleichgewichtswert des Potentials nach jeder Titriermittelzugabe bestimmt. Eine Automatik sollte diese Anlage nach dem Drücken der Taste "Start" bis zum automatischen Abschalten nach Ende der Titration völlig wartungsfrei machen.

### 3. Die in dieser Arbeit neu dargestellten Substanzen mit ihren Zahlensymbolen

- 1 2.5-Dimethoxy-3.4.6-trimethyl-2'.5'-dihydroxy-3'.4'.6'-trichlor-diphenylmethan
- 2 [2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4)-yl-(6)] - [2.3.5-trimethyl-benzochinon-(1.4)-yl-(6)] -methan
- 3 2-[2.5-Dimethoxy-3.4.6-trimethyl-benzyl] -3.4.6-trichlor-benzochinon-(1.4)
- 4 2:5-Bis-[2.5-dihydroxy-benzyl] -1.4-dimethylbenzol

- 5 2.5-Bis- [ benzochinon-(1.4)-yl-(6)-methyl] -1.4-dimethyl-  
benzol
- 6 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid
- 7 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonamid
- 8 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonsäure- [ 4-methoxy-phenyl] -ester
- 9 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid
- 10 2.5-Bis-chlorsulfonyl-hydrochinondimethyläther
- 11 2.5-Bis-sulfonamido-hydrochinondimethyläther
- 12 2-Methoxy-3.5-dichlor-benzolsulfochlorid
- 13 2-Methoxy-3.5-dichlor-benzolsulfonamid
- 14 2-Hydroxy-5-chlor-benzolsulfochlorid
- 15 2-Hydroxy-5-chlor-benzol-sulfinsäure
- 16 Sulfonylid
- 17 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-diphenylsulfon
- 18 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-4'-methyl-diphenylsulfon
- 19 2.2'.5-Trimethoxy-5'-methyl-diphenylsulfon
- 20 2.2'.5-Trimethoxy-5'-chlor-diphenylsulfon
- 21 2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dimethyl-diphenylsulfon
- 22 2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dichlor-diphenylsulfon
- 23 2.2'.5-Trihydroxy-5'-methyl-diphenylsulfon
- 24 2.2'.5-Trihydroxy-5'-chlor-diphenylsulfon
- 25 2.2'.5-Trihydroxy-3'.5'-dimethyl-diphenylsulfon
- 26 2.2'.5-Trihydroxy-3'.5'-dichlor-diphenylsulfon
- 27 2.2'.5.5'-Tetraacetoxy-diphenylsulfon
- 28 2.2'.5.5'-Tetraacetoxy-4'-methyl-diphenylsulfon
- 29 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfon
- 30 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon
- 31 2.5-Dihydroxy-3.6-dichlor-4'-methyl-diphenylsulfon
- 32 2.5-Dihydroxy-2'.5'-dimethoxy-diphenylsulfon
- 33 Polykondensat aus 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfid,  
Phenol und Formaldehyd
- 34 Polykondensat aus 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfon,  
Phenol und Formaldehyd
- 35 [2-Chlor-äthyl]-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon
- 36 [2-Chlor-äthyl]-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon
- 37 Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon
- 38 [2-Chlor-äthyl]-[2.5-bis-(2-tetrahydropyranyloxy)-phenyl]-  
sulfon

- 39 Methyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon
- 40 [2-Chlor-äthyl] - [2.5-dihydroxy-4.6-dimethyl-phenyl] - sulfon
- 41 [2-Chlor-äthyl] - [2.5-diacetoxy-4.6-dimethyl-phenyl] - sulfon
- 42 Poly[vinyl-(2.5-diacetoxy-phenyl)-sulfon]
- 43 Copolymeres aus Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon und Styrol
- 44 Copolymeres aus Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon, Styrol und Divinylbenzol
- 45 Poly[vinyl-(2.5-dihydroxy-phenyl)-sulfon]
- 46 Copolymeres aus Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon u. Styrol
- 47 Sulfoniertes Copolymeres aus Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon, Styrol und Divinylbenzol

Außerdem wurden für die Redoxuntersuchungen folgende Substanzen nach Angaben der Literatur hergestellt:

- 48 2.5-Dihydroxy-diphenylsulfon
- 49 2.5-Dihydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon
- 50 2.5-Dihydroxy-4'-chlor-diphenylsulfon

Andere literaturbekannte Substanzen mit einer Verbindungsnummer:

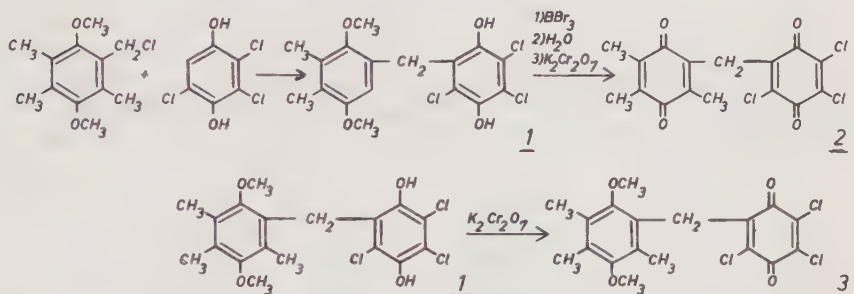
- 51 2.5-Dihydroxy-phenyl-isothiuroniumchlorid
- 52 2'-Hydroxy-4.5-benzothioxolon-(2)
- 53 Mercapto-hydrochinon
- 54 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfid
- 55 4.4-Dioxo-6-hydroxy-4-thiachroman

#### 4. Synthesen

##### 4.1 Mehrkernverbindungen mit Methylenbrücken

In Fortführung der Diplomarbeit<sup>5), 15)</sup> und im Hinblick auf die Darstellung und Redoxuntersuchung tetravalenter Redoxsysteme (auch sulfonbrückenverknüpfter Systeme; vgl. Kap. 5.2 und

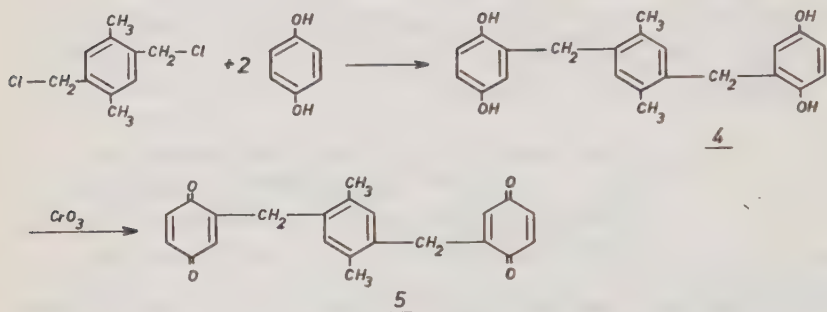
Kap. 5.3.3.4) wurden die im Schema aufgeführten methylenbrückenverknüpften Zweikernverbindungen dargestellt:



Das tetravalente Zweikernchinon 2 besaß wegen seines aufgrund der Substitutionsverhältnisse zu erwartenden Potentialunterschieds zwischen den Einzelsystemen (Kap.5.2) großes Interesse. 2.5-Dimethoxy-3.4.6-trimethyl-2'.5'-dihydroxy-3'.4'.6'-trichlor-diphenylmethan (1), ein Vorprodukt des tetravalenten Redoxsystems 2, wurde durch Schmelzkondensation von 2.5-Dimethoxy-3.4.6-trimethylbenzylchlorid<sup>16)</sup> und Trichlorhydrochinon<sup>15)</sup> erhalten. Die Abspaltung der beiden Methyläther-Schutzgruppen in 1 gelang mit Bortribromid in Benzol. Das zunächst erhaltene tetravalente Hydrochinon färbte sich in lösungsmittel-feuchtem Zustand durch Luftoxydation schnell bräunlich. Es ließ sich jedoch mit Kaliumdichromat in Eisessig glatt zum zugehörigen beständigen Chinon 2 oxydieren. Ebenfalls durch Oxydation mit Kaliumdichromat ließ sich aus dem Hydrochinon 1 das Chinon 3 in Form intensiv roter Kristalle gewinnen.

Als Vorstufe eines beabsichtigten Polymeren mit Sulfonbrücken (Kap.4.2.5) wurde ein in größerer Menge leicht herstellbares tetravalentes Chinonsystem benötigt, an das bifunktionell eine Disulfinsäure oder ein Dithiol addiert werden sollte. Hierzu wurde 2.5-Bis-chlormethyl-1.4-dimethylbenzol<sup>66)</sup> mit Hydrochinon (Dioxan als Verflüssigungsmittel) in einer Schmelzkondensation zum 2.5-Bis-(2.5-dihydroxy-benzyl)-1.4-dimethylbenzol (4) umgesetzt. Das Hydrochinon (4) ließ sich mit Chromsäure in befriedigender Ausbeute zum 2.5-Bis-

[benzochinon-(1.4)-yl-(6)-methyl]-1.4-dimethylbenzol (5) oxydieren.

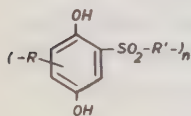


#### 4.2 Hydrochinonsulfone. Modellsubstanzen und Kondensationspolymere

In Analogie zu den Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Kondensationspolymeren kann man entsprechend aufgebaute Polyhydrochinonsulfone herstellen, bei denen die  $\text{SO}_2$ - die  $\text{CH}_2$ -Gruppe ersetzt. Die Sulfongruppe und die Hydrochinoneinheit sind Glieder der polymeren Kette (große Werte von  $n$ ). Wenn  $n=1$

wird und  $\text{R}=\text{H}$  sowie  $\text{R}'$  ein substituierter Phenylrest sind, erhält man Zweikernverbindungen. Ihre leichtere Zugänglichkeit und die einfachere Interpretation des Redoxverhaltens im Vergleich zu vielkernigen Verbindungen prädestinieren

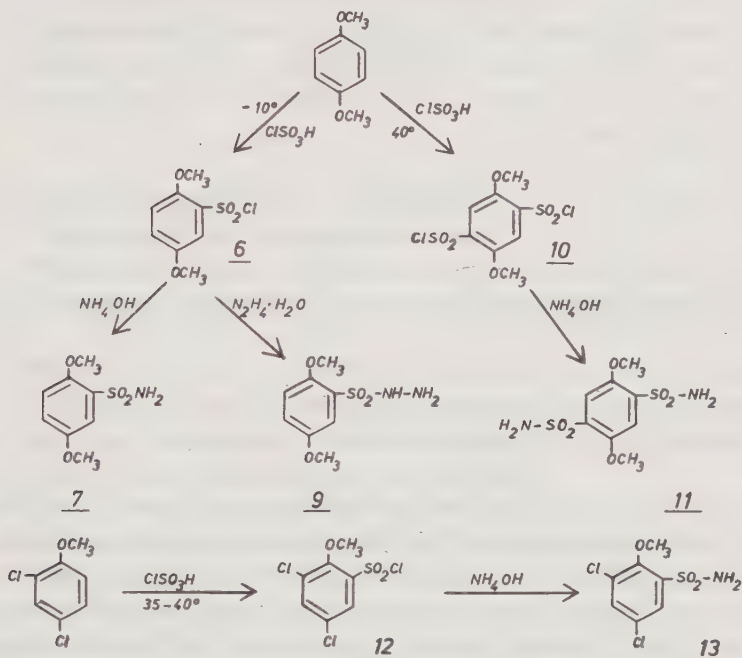
Zweikernverbindungen zu ersten Untersuchungen



In der phenolischen Reihe wurden zwei- <sup>17a)</sup> und mehrkernige <sup>17b)</sup>, sulfonbrückenverknüpfte Modellschubstanzen von KÄMMERER und HARRIS dargestellt.

## 4.2.1 Zweikernverbindungen als Modellsubstanzen

### 4.2.1.1 Ausgangsprodukte und deren Derivate



Die als Ausgangsprodukte für die Sulfondarstellung durch Friedel-Crafts-Reaktion dienenden Sulfochloride und deren Derivate sind schematisch vorstehend wiedergegeben. Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen erhält man durch Chlorsulfonierung von Hydrochinondimethyläther verschiedene Produkte. Bei tiefer Temperatur ( $-10^\circ\text{C}$ ) reagiert Chlorsulfonsäure mit Hydrochinondimethyläther zum 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (**6**), bei erhöhter Temperatur ( $40^\circ\text{C}$ ) erhält man dagegen 2.5-Bis-chlorsulfonyl-hydrochinondimethyläther (**10**). Das Sulfochlorid **6** wurde bereits 1965 von CHAPMAN et al.<sup>18)</sup> auf anderem Wege dargestellt. (Das Kaliumsalz der 2.5-Dimethoxybenzolsulfonsäure wurde mit  $\text{PCl}_5$  zum Sulfochlorid umgesetzt.) Durch quantitative Bestimmung der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe nach NEITZEL<sup>19)</sup> ließen sich die berechneten

$\text{SO}_2\text{Cl}$ -Werte für das Mono- und das Disubstitutionsprodukt bestätigen (Fehlergrenze der Methode: ca. 1 %).

Die 2.5-Disubstitution für das Bissulfochlorid 10 wurde mit Hilfe des NMR-Spektrums sichergestellt. Die Methoxylprotonen sind äquivalent (Singulett bei  $\tau = 6,25$  bzw.  $2,61$  im Intensitätsverhältnis 3:1), woraus folgt, daß die 2.5-Bis-chlorsulfonyl-Verbindung vorliegt.

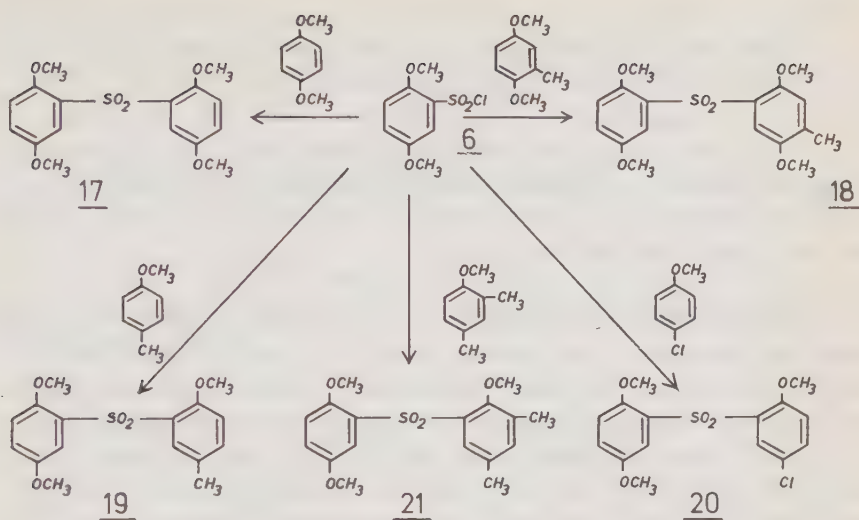
Zur Darstellung von 2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dichlor-diphenylsulfon (22) (Kap. 4.2.1.2) war es notwendig, vom 2-Methoxy-3.5-dichlor-benzolsulfochlorid auszugehen. Das Sulfochlorid war durch Chlorsulfonierung von 2.4-Dichloranisol zugänglich.

Zur Charakterisierung wurden als Derivate der Sulfochloride die entsprechenden Sulfonamide dargestellt; von 6 wurde mit Hydrazinhydrat das Sulfonsäurehydrazid 9 erhalten.

Alle der hier beschriebenen Sulfochloride gaben einen positiven Test nach HUNTRESS und CARTEN<sup>2b)</sup>. Hierzu wurde die alkoholische Lösung der zu prüfenden Substanz mit überschüssigem Ammoniumrhodanid versetzt und kurze Zeit gekocht. Beim Abkühlen entsteht ein gelber Niederschlag bisher unbekannter Konstitution, der die Anwesenheit der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe anzeigt.

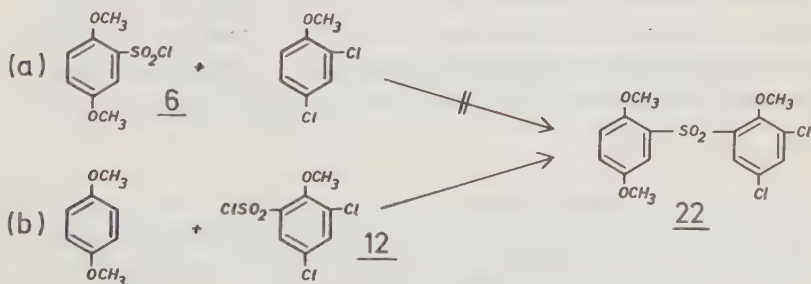
#### 4.2.1.2 Kondensation zu Methoxy-diphenylsulfonen

Die Kondensation des 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorids unter Friedel-Crafts-Bedingungen mit Hydrochinondimethyläther, Toluhydrochinondimethyläther, 4-Methylanisol, 4-Chloranisol und 2.4-Dimethylanisol führte in einfacher und übersichtlicher Reaktion zu den Methyläthern 17 bis 21. Hierzu wurden die Reaktionspartner in einer Schmelzkondensation in Gegenwart von Zinkchlorid erhitzt. Meist war die  $\text{HCl}$ -Entwicklung nach etwa 30 Minuten beendet. Um einheitliche Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde das Sulfochlorid im Unterschuß eingesetzt. Der



überschüssige Phenol- oder Hydrochinonäther wurde nach beendeter Reaktion mit Wasserdampf abgetrieben.

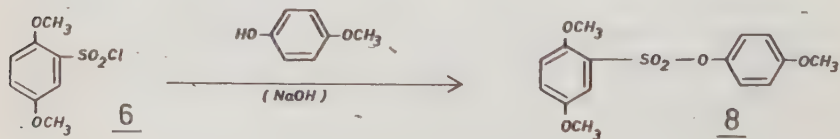
Es zeigte sich, daß je nach den Substitutionsverhältnissen am Kern des Phenol- oder Hydrochinonäthers zur Durchführung der Reaktion unterschiedlich hohe Kondensationstemperaturen notwendig waren. Bei Substituenten mit +I-Effekt ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) trat  $\text{HCl}$ -Entwicklung schon bei niedrigerer Temperatur ein, bei Chlorsubstitution (-I-Effekt) setzte die  $\text{HCl}$ -Entwicklung erst bei höherer Temperatur ein.



2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dichlor-diphenylsulfon (22) ließ sich auf diesem Wege (Reaktion a) nicht mehr herstellen. Die Erklärung für dieses Verhalten ist darin zu suchen, daß der -I-Effekt der beiden Chlorsubstituenten die elektrophile Substitution durch das Bensolsulfonylkation verhindert. Der umgekehrte Weg (Reaktion b), Kondensation von 2-Methoxy-3.5-dichlor-benzolsulfochlorid (12) mit Hydrochinondimethyläther führte jedoch zu der gesuchten Verbindung 22.

Die Konstitution der Verbindungen 17, 18 und 21 wurde durch NMR-Spektren bestätigt: im Bereich von  $\tau = 6,0$  bis  $6,4$  erscheinen entsprechend der jeweiligen Anzahl nicht äquivalenter Methoxylprotonen 2, 4 bzw. 3 Singulettts im Intensitätsverhältnis 1:1. Die verschiedenen Aromatenprotonen in 17 weisen genügend große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen auf, so daß eine Zuordnung der Signale im Aromatenbereich möglich ist. Die zur Sulfongruppe o-ständigen Protonen erscheinen bei niedrigstem Feld, die zur Sulfongruppe p- und m-ständigen Protonen bei höheren Feldern. Aus den beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ergibt sich eindeutig, daß die bei 18 und 21 angegebene Struktur mit den 4'-, bzw. 2'- und 4'-ständigen Methylgruppen der Benzolkerne zutrifft.

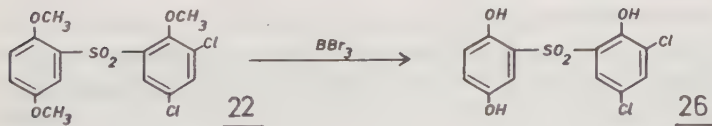
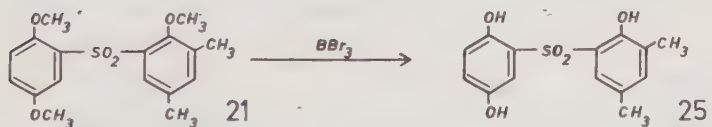
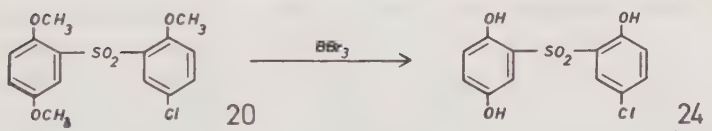
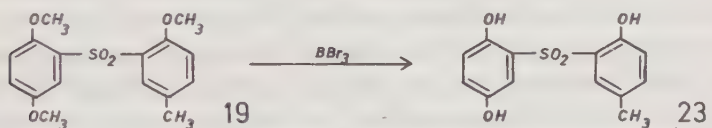
BURTON und HOGGARTH<sup>21)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Sulfonsäurechloriden mit Dimethoxybenzolen neben Sulfonen auch Sulfonsäurephenylester. Bei der Darstellung der hier beschriebenen Sulfone konnte in keinem Falle bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ein Sulfonsäurephenylester isoliert werden. Zum Vergleich wurde auf unabhängigem Wege 2.5-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-[4-methoxy-phenyl]-ester (8) dargestellt:



Die unterschiedliche Struktur des Esters 8 und des Sulfons 17 zeigt sich z.B. im IR-Spektrum (aromatische Sulfonesterbande bei  $1364\text{ cm}^{-1}$  <sup>22)</sup>) und im unterschiedlichen Schmelzverhalten.

#### 4.2.1.3 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen durch Entmethylierung mit Bortribromid

Die Entmethylierung der Methoxy-diphenylsulfone 19 bis 22 zu den Hydrochinonsulfonen 23 bis 26 erfolgte mit Bortribromid <sup>23)</sup> in trockenem Benzol:

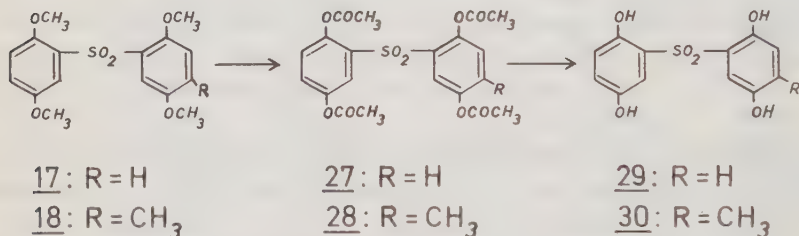


Diese unter sehr milden Bedingungen verlaufende Entmethylierung ergab hohe Ausbeuten der gesuchten Verbindungen. Voraussetzung für eine erfolgreiche Entmethylierung ist jedoch, daß der mit Bortribromid entstehende Komplex noch in inerten Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, löslich ist <sup>5), 15)</sup>.

Das war bei den Trimethoxy-diphenylsulfonen im Gegensatz zu den Tetramethoxy-diphenylsulfonen der Fall.

#### 4.2.1.4 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen über den Weg der acetylierenden Entmethylierung

Infolge des Versagens der Bortribromid-Entmethylierung bei den beiden Tetramethoxy-diphenylsulfonen 17 und 18 wurde nach einigen Versuchen eine modifizierte Pyridinhydrochlorid-Entmethylierung als am besten geeignete Methode angewendet. Die normale Pyridinhydrochlorid-Entmethylierung<sup>24)</sup> lieferte zwar die entmethylierten, tetravalenten Systeme 29 und 30, jedoch ließen sich diese, offensichtlich infolge ihrer Leichtlöslichkeit, nicht aus dem Entmethylierungsgemisch isolieren. Deshalb wurde die Pyridinhydrochlorid-Schmelze der Tetramethoxyverbindungen in einer Eintopfreaktion mit Acetanhydrid und Pyridin behandelt.

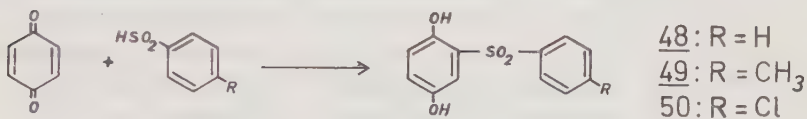


Die Tetraacetoxyverbindungen 27 und 28 fielen dabei in hohen Ausbeuten an. Die Hydrochinonsulfone 29 und 30 wurden glatt durch Entacetylierung mit Salzsäure in alkoholisch-wässrigem Medium erhalten.

#### 4.2.1.5 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen durch Addition von Sulfinsäuren an Chinone

Die Methode der Sulfinsäureaddition an Chinone, 1894 erstmals von HINSBERG<sup>25)</sup> beschrieben, stellt die einfachste und elegant-

teste Methode dar, um in einem Reaktionsschritt zu Hydrochinon-sulfonen zu gelangen (vgl. auch Kap. 4.3.1). Nach dieser Methode wurden die schon lange literaturbekannten Sulfone 48 <sup>25)</sup>, 49 <sup>26)</sup> und 50 <sup>27)</sup> für die vergleichenden Redoxuntersuchungen dargestellt.

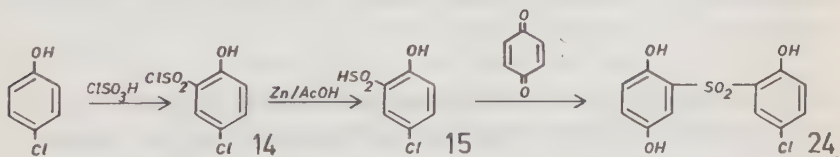


Bei der Darstellung kann überschüssiges Chinon das entstandene Hydrochinonsulfon nicht oxydieren, da das Redoxpotential des entstandenen Hydrochinons wesentlich höher liegt als das des Ausgangschinons. Darum ist bei dieser Reaktion die Bildung bissulfonsubstituierter Chinone ausgeschlossen.

Das bisher unbekannte Hydrochinonsulfon 31, das wegen seines theoretisch zu erwartenden sehr hohen Redoxpotentials besonders interessant schien, wurde durch Addition von Toluolsulfinsäure an 2,6-Dichlor-benzochinon-(1.4) erhalten. Bemerkenswert ist, daß trotz der beiden großräumigen Chlorsubstituenten die Addition mit guter Ausbeute vor sich geht.

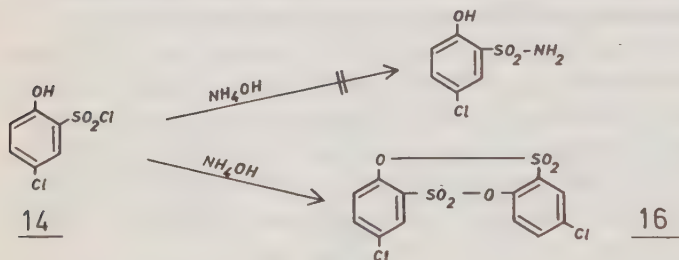


Verbindung 24, die schon über das Methoxy-diphenylsulfon 20 zugänglich war, wurde ebenfalls auf dem Wege der Sulfinsäureaddition erhalten:



Die auf beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch, was einen Beweis für die Konstitution der Verbindung 24 bedeutet.

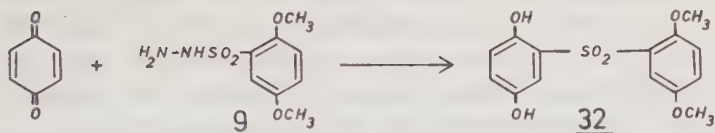
Der Weg über Phenolsulfinsäuren, der auf den ersten Blick als der einfachste Weg zu den Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen erscheint, ist in dieser Arbeit nicht generell gegangen worden, weil die Darstellung der erforderlichen Phenolsulfochloride mit präparativen Schwierigkeiten verbunden war. So konnte auch das 2-Hydroxy-5-chlor-benzolsulfochlorid (14) nur in ungenügender Reinheit isoliert werden. Beim Versuch der Charakterisierung dieses Sulfochlorids als Sulfonamid wurde nicht das gesuchte Derivat, sondern der cyclische Sulfonsäure-ester 16, ein "Sulfonylid"<sup>28)</sup>, erhalten.



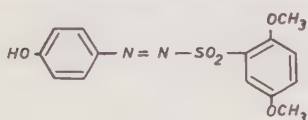
Das weiße, hochschmelzende Produkt ist in Natronlauge unlöslich und ergibt mit Eisen(III)-chlorid keine Phenolreaktion. Qualitativ kann kein Stickstoff gefunden werden. Diese Eigenschaften und die elementaranalytisch bestimmte Zusammensetzung bestätigen die Konstitution von 16.

Die Sulfinsäure 15 gab in Schwefelsäure mit wenig Anisol eine intensiv blaue Farbe, die bei Zusatz von mehr Anisol wieder verschwand<sup>29)</sup> (SMILES-Test).

Ein Verfahren<sup>30)</sup>, bei dem intermediär aus dem Hydrazid eine Sulfinsäure entsteht, wurde bei der Darstellung von Verbindung 32 angewendet.



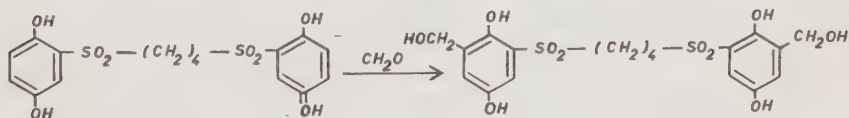
Durch Einwirkung von 2,5-Dimethoxy-benzolsulfonsäurehydrazid (9) auf p-Benzochinon entsteht das "Sulfonazophenol", das in saurer Lösung in Diazoniumsalz und 2,5-Dimethoxy-benzolsulfin-



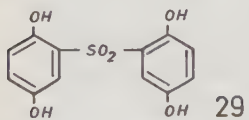
säure gespalten wird. Die Sulfin-säure addiert sich an ein weiteres Mol Chinon unter Bildung der Verbindung 32.

#### 4.2.2 Kondensationspolymere mit Sulfonbrücken

Ausgangspunkt der Überlegungen, ein sulfonbrückenhaltiges Kondensationspolymeres herzustellen, war ein Patent<sup>31)</sup>, in welchem die Kondensation von Tetramethylen-disulfonylhydrochinon mit Formaldehyd und anschließende Umsetzung zu Polymeren beschrieben wird:



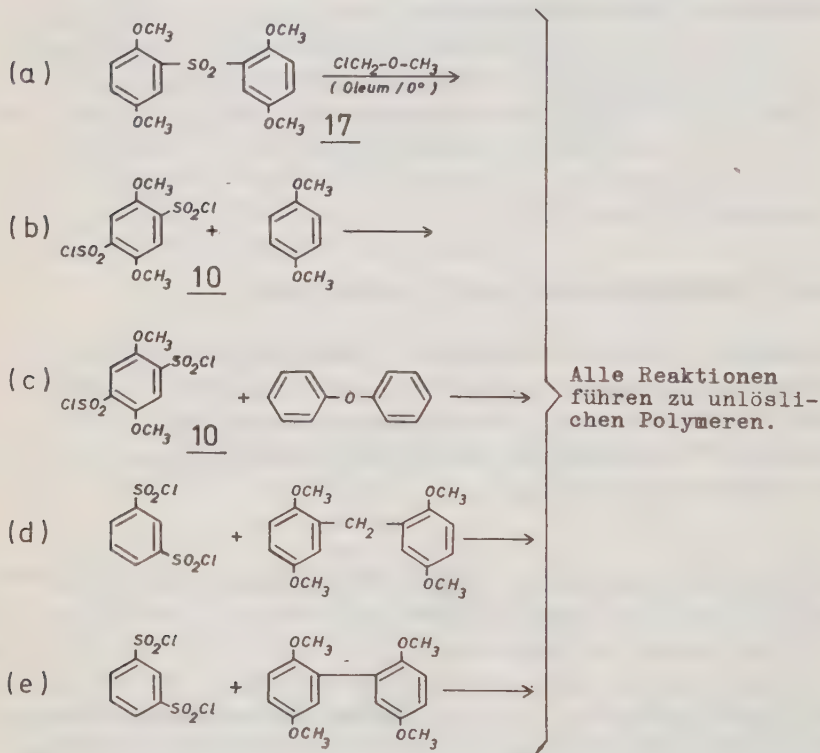
Analog wurde versucht, 2,2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfon (29) zur Umsetzung zu bringen. Jedoch trat unter den im Patent angeführten Reaktionsbedingungen keinerlei Kondensation ein.



Selbst unter erheblich härteren Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur, Anwendung von Monochlormethyläther statt Formaldehyd) erfolgte nicht die erwartete Reaktion. Darum wurde versucht,

.2'.5.5'-Tetramethoxy-diphenylsulfon (17) (Kap.4.2.1.2) mit

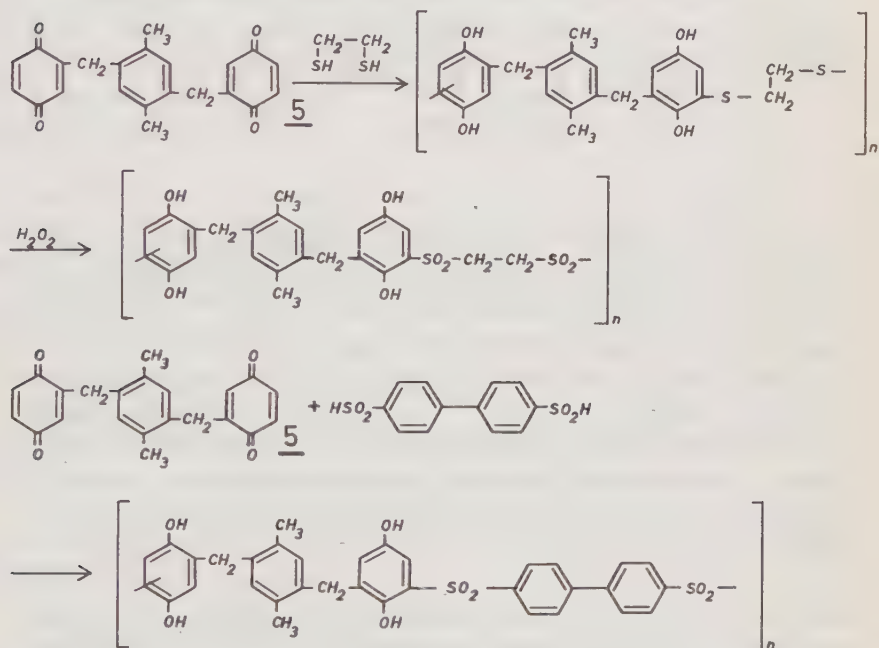
Monochlormethyläther in Oleum zur Reaktion zu bringen (Reaktion (a)). Eine Chlormethylverbindung konnte bei diesen Versuchen nicht isoliert werden, auch nicht bei tiefen Temperaturen. Es trat Kondensation zu einem polymeren, in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid völlig unlöslichem Produkt ein, das sich infolge seiner extremen Schwerlöslichkeit nach keinem



der bekannten Verfahren entmethylieren ließ. Im wesentlichen genauso verliefen die in obenstehendem Schema aufgeführten Reaktionen, bei denen Sulfochloride unter Friedel-Crafts-Bedingungen kondensiert wurden. Die nach den Reaktionen (b) bis (e) erhaltenen Polymeren waren ebenso wie das nach (a) erhaltene Produkt unlöslich und konnten nicht entmethyliert

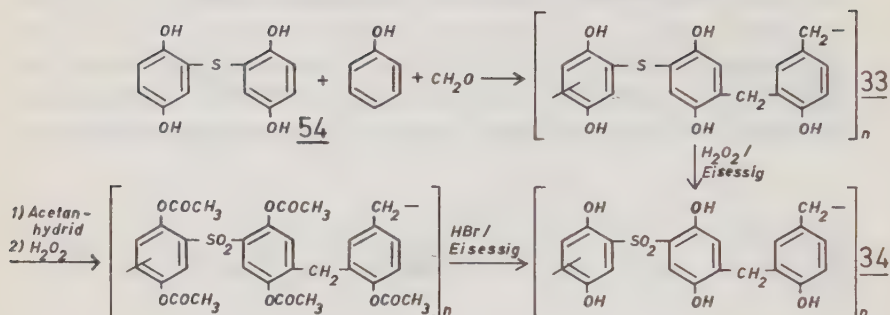
werden, so daß dieser Weg aussichtslos erschien, ein brauchbares sulfonbrückenhaltiges Kondensationspolymeres zu liefern.

Daher wurde versucht, durch bifunktionelle Addition von 1.2-Äthandithiol oder 4.4'-Diphenyldisulfinsäure<sup>33)</sup> an die tetravalente Verbindung 5 (vgl. Kap. 4.1) Polymere herzustellen:



Um nach derartigen Verfahren hochmolekulare Produkte zu erhalten, ist es notwendig, daß die zugrundeliegenden Reaktionen quantitativ ablaufen, was bei beiden angeführten Reaktionen nicht sicher war. Obwohl die Ausgangssubstanzen in einer für solche Reaktionen notwendigen großen Reinheit vorlagen, konnten jedoch aufgrund der Analysenergebnisse keine hochmolekularen Produkte erhalten werden.

Der nachfolgend aufgezeigte Weg führte dagegen zu dem Ziel, ein Kondensationspolymeres mit Sulfonbrücken zu erhalten:



Mercaptohydrochinon<sup>34)</sup> wurde aus p-Benzochinon und Thioharnstoff über das 2.5-Dihydroxy-phenyl-isothiuroniumchlorid (51)<sup>35)</sup> und das 2'-Hydroxy-4.5-benzothioxolon-(2) (52)<sup>34)</sup> dargestellt. Eine Nacharbeit der einfachen Mercaptohydrochinonsynthese von ALCALAY<sup>36)</sup> aus Chinon und Natriumthiosulfat bestätigt das Ergebnis von BURTON und DAVID<sup>34)</sup>, nach deren Angaben das nach ALCALAY dargestellte Produkt eine geringe Menge einer anhaftenden Verunreinigung enthielt. Mercaptohydrochinon wurde mit Chinon zum 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfid (54)<sup>37)</sup> umgesetzt.

Das Sulfid 54 ließ sich mit Phenol und Formaldehyd (z.B. im Verhältnis 1:1:2) nach bekannter Methode<sup>38)</sup> zu vernetzten Polymeren (33) kondensieren. (Auch ohne Phenolzusatz wurde ein vernetztes Polymeres mit Sulfidbrücken erhalten). Um hier-von ausgehend zu Polymeren mit Sulfonbrücken zu gelangen, wur-den zwei Wege beschritten: 1. Acetylierung der OH-Gruppen mit Acetanhydrid, Oxydation zum Sulfon mit Eisessig/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und an-schließende Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppen mit HBr/Eis-essig und 2. direkte Oxydation des Sulfids zum Sulfon mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig.

Beim zweiten Weg erscheint es nicht völlig unmöglich, daß H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

auch an den OH-Gruppen angreift, was beim ersten Weg durch die Anwesenheit der Schutzgruppe ausgeschlossen ist. Jedoch wurde in orientierenden Vorversuchen am 2.2'.5.5'-Tetrahydroxydiphenylsulfid als Testsubstanz unter gleichen Bedingungen keine Oxydation an den OH-Gruppen (z.B. zum Chinon) beobachtet. Die Vollständigkeit der Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppen bei dem Polymeren wurde an Hand des Fehlens der Acetyl-CO-Bande bei  $1761\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum festgestellt.

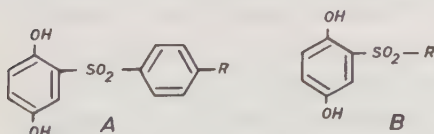
#### 4.2.3 IR-Spektren

In den Spektren der untersuchten Sulfone treten die beiden für Sulfone charakteristischen  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungsbanden auf. Sowohl die symmetrische ( $1140$  bis  $1160\text{ cm}^{-1}$ ) als auch die asymmetrische Valenzschwingungsbande ( $1300$  bis  $1350\text{ cm}^{-1}$ )<sup>39)</sup> zeigen häufig Aufspaltungen.

#### 4.3 Hydrochinonsulfone. Monomere, Modellsubstanzen und Vinyl-Polymere

##### 4.3.1 Monomere und Modellsubstanzen für Poly-Vinylhydrochinonsulfone

I.H. SPINNER und Mitarbeiter<sup>13), 14), 40)</sup> synthetisierten Modellsubstanzen und die zugehörigen Redoxpolymeren, die dem Bauprinzip A entsprechen.



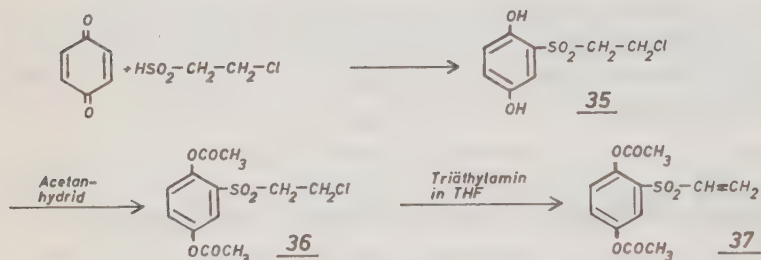
R = Polyäthylenkette  
oder Alkyl

Bei den dargestellten Substanzen liegt jeweils zwischen der Polyäthylenkette oder dem Alkylsubstituenten und der Sulfongruppe noch ein Benzolkern, so daß diese Verbindungen als Deri-

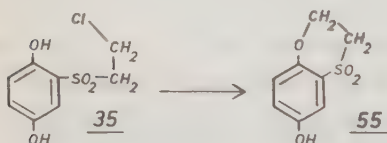
vate des Styrols oder Polystyrols aufzufassen sind.

Es sollte nun versucht werden, Verbindungen nach dem Bauprinzip B herzustellen. Hierbei ist die Sulfongruppe *direkt* mit der Polymerenkette oder dem Alkylsubstituenten der Modellsubstanz verbunden. H. DIEFENBACH und H. RINGSDORF et al. beschrieben die Darstellung und Polymerisation von Vinylmethylen-disulfonen<sup>41)</sup> und eines Vinylsulfonylids<sup>42)</sup>, Verbindungen, bei denen die polymerisationsfähige Vinylgruppe direkt mit der Sulfongruppe verbunden ist.

Der Syntheseweg zum Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon (37) geht aus der aufgezeichneten Reaktionsfolge hervor:

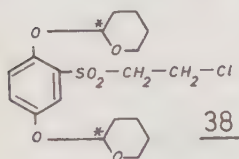


2-Chlor-äthan-sulfinsäure<sup>43)</sup> wird mit Benzochinon zum [2-Chloräthyl]-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (35) umgesetzt. In einem Patent<sup>44)</sup> wurde die Reaktion der Sulfinsäure mit Benzochinon bereits beschrieben; in einem Eintopfverfahren wurde nach der Addition alkalisch kondensiert, ohne jedoch das primäre Additionsprodukt (Verbindung 35) zu isolieren. Daher wurde als Reaktionsprodukt in diesem Falle 4.4-Dioxo-6-hydroxy-4-thiachroman (55) erhalten.



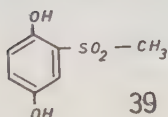
Dieses heterocyclische Sulfon (55) ließ sich auch isolieren, wie leicht vorherzusehen war, wenn die 2-Chloräthylverbindung 35 mit Alkali cyclisiert wurde. Für die be-

absichtigten Polymerisationsversuche (Kap. 4.3.2) war es wichtig, die beiden OH-Gruppen zu schützen, da die freien Hydroxylgruppen als Polymerisationsinhibitoren wirken. Daher wurde zunächst versucht, die freien OH-Funktionen durch Addition an 2.3-Dihydropyran als Tetrahydropyranyläther<sup>45)</sup> zu schützen. Nach der Reinigung wurde ein Produkt erhalten, das von 109 °C bis 145 °C schmolz und dessen Analyse mit der Struktur 38 im Einklang steht. Das entstandene Molekül weist zwei asymmetrische Zentren auf. Das Auftreten des unscharfen Schmelzpunktes wird auf die Bildung von Stereoisomeren<sup>46)</sup> zurückgeführt. Versuche zur Trennung der Stereoisomeren wurden nicht angestellt.



Als gut geeignete Schutzgruppe erwies sich die Acetylgruppe. Aus dem mit Acetanhydrid hergestellten Diacetat 36 ließ sich mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran bei wasserfreiem Arbeiten das Monomere Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon 37 erhalten. Das IR-Spektrum von 37 zeigt die Vinylbande bei  $982\text{ cm}^{-1}$  und die CO-Bande bei  $1764\text{ cm}^{-1}$ . Einen weiteren Beweis für die Struktur liefert das NMR-Spektrum. Es weist neben den beiden Singulettts der  $\text{COCH}_3$ -Gruppen und den Signalen der Aromatenprotonen das typische ABC-Spektrum einer Vinylgruppe, das sich als ABX-Spektrum deuten läßt, auf; die auftretenden Kopplungskonstanten entsprechen den bei anderen Vinylsulfonverbindungen beobachteten Werten.

Als Modells substanz für Poly[vinyl-(2.5-dihydroxy-phenyl)-sulfon] wurde erstmals Methyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (39) dargestellt. Hierzu wurde Methan-sulfochlorid mit Zinkstaub in saurem Medium zu Methan-sulfinsäure reduziert. Bei Zugabe von Benzochinon addiert sich die Sulfinsäure unter Bildung der Verbindung 39 an das Chinonsystem.



Erste orientierende Versuche wurden unternommen, um zu einem Hydrochinonsulfon mit Methylsubstituenten im Hydrochinonkern (40) zu gelangen. Eine solche Substanz ist wegen

der entgegengesetzt gerichteten Substituenteneffekte der potentialbestimmenden Gruppen (Methyl und Sulfon) interessant. Sie kann als Vorstufe einer polymerisierbaren Vinylverbindung betrachtet werden. Unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie beim Benzochinon beschrieben, konnte 2-Chlor-äthan-sulfinsäure auch an 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) und Naphthochinon-(1.4) unter Bildung der 2-Chlor-äthan-sulfone addiert werden. [2-Chlor-äthyl] - [2.5-dihydroxy-4.6-dimethyl-phenyl] -sulfon (40) bildet ein Diacetat (41).



#### 4.3.2 Polymere des Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfons

Es wurden Versuche angestellt, das Monomere 37 radikalisch zu polymerisieren und zu copolymerisieren. Wegen des Schmelzpunktes des Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfons von 86,5 bis 88 °C erwies sich Dibenzoylperoxid als besser geeigneter Initiator als Azobisisobutyronitril (ABN) bei Polymerisationsversuchen in Substanz. Von 37 wurden Homopolymere (42), Styrol-Copolymere (43) und vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Copolymere (44) dargestellt. Auf Grund des analytisch gefundenen Schwefelgehalts in den Copolymeren 43 und 44 lassen sich die Molanteile copolymerisiertes Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon in den Copolymeren berechnen:

| Polymeres | S-Gehalt<br>% | Mol-% Monomeres<br><u>37</u> im Polymeri-<br>sationsansatz | Mol-% copolymeri-<br>siertes <u>37</u> im Co-<br>polymeren |
|-----------|---------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <u>43</u> | 6,35          | 33,3                                                       | 32,4                                                       |
| <u>44</u> | 6,27          | 45,0                                                       | 32,0                                                       |

Durch Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppen erhielt man die zugehörigen Polymeren mit freien Hydrochinoneinheiten. Bei thermischen Polymerisationsversuchen konnte kein Homopolymeres (42) isoliert werden.

Eine Probe des freien Poly[vinyl-(2.5-dihydroxy-phenyl)-sulfons] (45) wurde durch saure Hydrolyse (HCl) des polymeren Diacetats (42) erhalten:



Bei den linearen Copolymeren mit Styrol (43) ließen sich die Acetylgruppen durch saure Hydrolyse (HCl/Äthanol/Wasser, HBr/Eisessig oder HBr/Eisessig/Wasser, wäßrige HJ) nicht vollständig abspalten, wie die Anwesenheit der CO-Bande bei  $1764\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum anzeigte. Dagegen gelang die Entacetylierung zu 46 im alkalischen Milieu mit KOH.

Das vernetzte Copolymer (44) wurde mit Chlorsulfonsäure chlor-sulfoniert und die  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppen zu Sulfonsäuregruppen verseift. Hierbei trat gleichzeitig Abspaltung der Acetylgruppen unter Bildung des vernetzten, sulfonierten Copolymeren mit freien Hydrochinoneinheiten (47) ein. Das so behandelte Polymere besitzt außer Redox Eigenschaften die Eigenschaften eines Kationenaustauschers. Die Austauschkapazität, bestimmt nach der Methode der Neutralsalzspaltung, betrug  $2,85\text{ mVal/g}$  Trockengewicht.

Aus dem Schwefelgehalt (bei 47 unter Berücksichtigung der Austauschkapazität) lassen sich die Kapazitäten an Hydrochinoneinheiten je Gramm Polymeres für 46 und 47 berechnen:

| Polymeres | S-Gehalt<br>% | mMol Hydrochinon-<br>Einheiten je Gramm<br>Polymeres | Berechnete Redox-<br>kapazität in<br>mVal/g |
|-----------|---------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <u>46</u> | 6,54          | 2,04                                                 | 4,08                                        |
| <u>47</u> | 14,62         | 1,79                                                 | 3,58                                        |

Infolge der hohen Redoxpotentiale der Hydrochinonsulfone (vgl. Kap.5.3) läßt sich die Redoxkapazität mit den üblichen Methoden nicht mit Sicherheit bestimmen (z.B. Oxydation mit Eisen(III)-Salzen, deren Redoxpotential  $E_0$  nur ca. 20 mV höher liegt). Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß der Redoxvorgang in einem Medium vorgenommen werden müßte, in welchem die oxydierte Form stabil genug ist, um zumindest einen Redoxzyklus ohne nennenswerten Abbau zu überstehen (vgl. auch Kap. 5.3.1). Das gleiche gilt auch für die Kondensationspolymeren mit Sulfonbrücken (Kap. 4.2.5).

#### 4.3.3 IR-Spektren

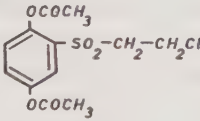
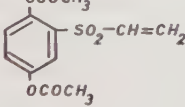
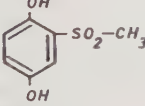
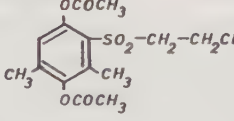
Für die IR-Spektren der Sulfone gilt auch hier das in Kapitel 4.2.3 Gesagte. Es konnte auch hier mit Hilfe der IR-Spektren beurteilt werden, ob in einem Polymeren die Acetyl-Schutzgruppen vollständig abgespalten waren. In den Polymeren und Copolymeren, in denen die OH-Gruppen des Hydrochinons noch durch die Acetylgruppen geschützt waren, trat die CO-Absorptionsbande bei etwa  $1764 \text{ cm}^{-1}$  auf. Bei Abwesenheit der CO-Bande wurde auf die vollständige Verseifung der Estergruppen geschlossen.

Bei den Diacetylverbindungen 36 und 41 traten Aufspaltungen der CO-Esterbanden auf. Beim [2-Chlor-äthyl]-[2.5-dihydroxyphenyl]-sulfon (40) war die OH-Bande des freien Hydrochinons deutlich aufgespalten. Ein ähnlicher Fall der Aufspaltung einer OH-Bande wurde am 2.5-Dihydroxy-4-methoxy-4'-( $\beta$ -bromäthyl)diphenylsulfon<sup>47)</sup> beobachtet.

#### 4.3.4 UV-Spektren

Die UV-Spektren der untersuchten Sulfone weisen ein Absorptionsmaximum zwischen 203 und 204 nm<sup>48)</sup> auf (siehe Tabelle 1). Diese bisher wenig beobachtete Bande ist in den hier untersuchten Verbindungen sehr lagekonstant. Möglicherweise auftretende konjugative Effekte zwischen Vinylgruppe, Sulfongruppe und Phenylkern (in der Literatur als nur schwach vorhanden beschrieben<sup>49)</sup>) scheinen demzufolge die Lage der Bande kaum zu beeinflussen, wie sich aus dem Vergleich der Absorptionsmaxima der ungesättigten Verbindung 37 und der übrigen untersuchten Verbindungen ergibt.

Tab. 1 UV-Absorptionsmaxima und log  $\epsilon$ -Werte im Bereich von 203 bis 204 nm (95-proz. Äthanol; 20 °C)

| Nr. der Verbindung | Verbindung                                                                          | $\lambda_{\max}$ [nm] | log $\epsilon$ |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------|
| <u>36</u>          |    | 203                   | 4,57           |
| <u>37</u>          |   | 203,5                 | 4,60           |
| <u>39</u>          |  | 204                   | 4,70           |
| <u>40</u>          |  | 204                   | 4,98           |

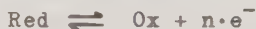
$\epsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient

## 5. Redoxuntersuchungen

### 5.1 Grundsätzliches

Die Messungen der Redoxpotentiale der untersuchten Redoxsysteme beruhen auf der reversiblen Einstellung des Potentials des Hydrochinon-Chinon-Systems an einer inerten Elektrode in Lösung.

Das reversible Redoxsystem:



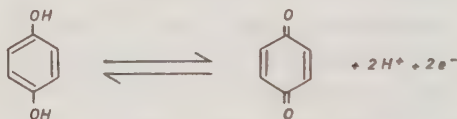
hat bei konstanter Temperatur im Gleichgewichtszustand nach der NERNST'schen Gleichung das Potential:

$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$E'_0$  ist das pH-abhängige Normalpotential.

Da Einzelpotentiale prinzipiell nicht meßbar sind, kombiniert man die zu messende Halbzelle mit der Normalwasserstoffelektrode und erhält so die Standard-Bezugs-EMK-Werte  $E_0$  <sup>68)</sup>.

Das Einzelpotential des reversiblen Redoxsystems



beträgt:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Chinon}}}{a_{\text{Hydrochinon}}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Es läßt sich gegen die Normalwasserstoffelektrode oder eine andere experimentell gut verwendbare Bezugsselektrode (z.B. die gesättigte Kalomelelektrode mit einem Potential von 247,6 mV <sup>50)</sup> gegen die Normalwasserstoffelektrode) bestimmen.

Verschiedene Substitution des Hydrochinonsystems verursacht unterschiedliche Redoxpotentiale. Substituenten, die das Redoxpotential erniedrigen, sind z.B.  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ; Substituenten, die eine Erhöhung des Redoxpotentials bewirken, ent-

halten häufig Mehrfachbindungen:  $-\text{CN}$  ,  $-\text{NO}_2$  ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  und  $-\text{SO}_2\text{R}$ . Es gibt nur wenige Beispiele für Versuche von Redoxmessungen an Redoxsystemen mit den zuletzt aufgeführten Substituenten. Für Untersuchungen an Redoxsystemen mit potentialerniedrigenden Substituenten gibt es dagegen viele Beispiele.

Im Falle der untersuchten sulfonsubstituierten Hydrochinone liegt infolge der meßtechnischen Schwierigkeiten bisher kein eindeutiges Material vor. Deshalb bestand besonderes Interesse an einer exakten Vermessung der auftretenden Substituenteneffekte nach einer neuen, völlig zweifelsfreien Methode.

## 5.2 Methylenbrückenverknüpfte Systeme

Die Untersuchung des Redoxverhaltens erfolgte größtenteils in der in diesem Arbeitskreis verwendeten, im wesentlichen von WALLENFELS und MÖHLE<sup>51)</sup> angegebenen Apparatur, an der einige Verbesserungen vorgenommen wurden. So erwies es sich als sehr vorteilhaft, als Verbindung vom Heber zur zu titrierenden Lösung ein spezielles Tondiaphragma, bestehend aus einer Tonzellenmasse mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 40 % (Porendurchmesser  $1,5\mu$ ) und einem Wasseraufnahmevermögen von 19 %, (TZ-Stift, Fa. Haldenwanger, Berlin) einzuführen, um einen konstanten Wert des Diffusionspotentials zu gewährleisten. Im Falle von Verbindung 4 haben sich Graphitelektroden durch die an ihnen erfolgende bessere Reproduzierbarkeit des reversiblen Redoxpotentials gegenüber Platinelektroden bewährt (vgl. auch Kap. 5.3.2).

Von den methylenverbrückten Systemen wurde Verbindung 4 mit der automatischen Titrationsapparatur (Kap. 6) titriert. Als Lösungsmittel wurde Eisessig/Wasser (1:1; v/v) verwendet (pH 1,30; 20 °C), da die untersuchten Verbindungen in diesem Lösungsmittelgemisch noch ausreichend löslich waren. Verbindung 4 wurde oxydativ mit 0,04 n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung, und die Verbindungen 2 und 3 wurden reduktiv mit ca. 0,06 n  $\text{TiCl}_3$ -Lösung,

ebenfalls in Eisessig/Wasser (1:1), titriert.

Eine Übersicht über die Mittelpunktpotentiale  $E'_0$  (Redoxpotentiale bei 50 % Oxydation) und die Indexpotentiale  $E'_1$  der so vermessenen bivalenten und tetravalenten Hydrochinonmehrkernverbindungen und zweier Vergleichssubstanzen zeigt die nachfolgende Tabelle 2:

Tabelle 2. Mittelpunkts- und Indexpotentiale methylenbrückenverknüpfter Mehrkernverbindungen in Eisessig/Wasser (1:1; v/v) bei 20 °C, pH 1,29 bis 1,30

| Verbindung                                                                                                       | Nr.      | $E'_0$<br>(mV) | $E'_1$<br>(mV) | $E'_1$<br>(mV) | $E'_2$<br>(mV) | Bemerkungen |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| Hydrochinon                                                                                                      | -        | 623            | 14             | -              | -              | ox.         |
| Trichlor-benzo-<br>chinon-(1.4)                                                                                  | -        | 652,5          | 13,5           | -              | -              | red.        |
| 2-[2.5-Dimethoxy-<br>3.4.6-trimethyl-ben-<br>zyl]-3.4.6-trichlor-<br>benzochinon-(1.4)                           | <u>3</u> | 578            | 14,5           | -              | -              | red.        |
| [2.3.5-Trichlor-ben-<br>zochinon-(1.4)-yl-(6)] -<br>-[2.3.5-trimethyl-ben-<br>zochinon-(1.4)-yl-(6)] -<br>methan | <u>2</u> | 491,5          | 104            | 387,5          | 595,5          | red.        |
| 2.5-Bis-[2.5-dihydroxy-<br>benzyl]-1.4-dimethyl-<br>benzol                                                       | <u>4</u> | 578            | 14             | 569            | 587            | ox., autom. |

ox. = oxydativ titriert; red. = reduktiv titriert; autom. = automatisch titriert.  $E'_0$  = Mittelpunktpotential (gegen die Normalwasserstoffelektrode);  $E'_1$  = Indexpotential;  $E'_1$  und  $E'_2$  = Mittelpunktpotentiale der bivalenten Einzelschritte, berechnet nach MANECKE und FÖRSTER<sup>3)</sup>

Die potentiometrische Titrationskurve des b i v a l e n t e n Redoxsystems 3 ist symmetrisch und unterscheidet sich in ihrer Form nicht von den Kurven einkerniger Hydrochinone. Bemerkenswert ist die starke Potentialerniedrigung des Mittelpunktpotentials des Trichlor-benzochinon-(1.4), die durch Einführung der substituierten Benzylgruppe bei dieser Verbindung (3) bewirkt wird.  $E'_0$  wurde mit 578 mV bestimmt, was einer Potentialerniedrigung gegenüber dem Potential des Trichlor-benzochinons von 74,5 mV entspricht. Die Vermutung liegt nahe, daß dieser Effekt durch die drei Methyl- und besonders die beiden Methoxygruppen des Phenylkerns bewirkt wird. Es ist bekannt, daß Methoxygruppen die Potentiale von Chinonen sehr stark erniedrigen (vgl. <sup>52</sup>). Weiterhin ist bemerkenswert, daß im vorliegenden Fall dieser Effekt über das Brückenatom auf den Chinonkern wirksam zu sein scheint. Das Mittelpunktpotential des Trichlorbenzochinon-(1.4) in Eisessig/Wasser 1:1 wurde mit 652,5 mV bestimmt <sup>15</sup>). Das Indexpotential von 14,5 mV für 3 weicht nicht wesentlich von dem berechneten Wert für ein bivalentes Redoxsystem ohne meßbare univalente Zwischenstufe (13,86 mV; 20 °C) <sup>52</sup>), <sup>53</sup>) ab.

Die Titrationskurve der t e t r a v a l e n t e n Dreikernverbindung 4 ist symmetrisch und ähnelt in ihrer Form den Kurven bivalenter Systeme. Das Indexpotential von 14 mV zeigt an, daß bei 50 % Oxydation annähernd 50 % der Zwischenstufe  $H_2Q$  (vgl. <sup>3</sup>) im Gleichgewicht vorhanden sind. Die Differenz der Mittelpunktpotentiale der bivalenten Einzelschritte <sup>3</sup>) beträgt  $E'_2 - E'_1 = 18$  mV.

Bei dieser tetravalenten Dreikernverbindung (4) zeigt der zeitliche Verlauf des Potentials nach jeder Oxydationsmittelzugabe eine Besonderheit. Bei allen anderen mit  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung titrierten Mehrkernverbindungen <sup>5</sup>) beobachtet man einen zeitlichen Verlauf des Potentials bis zum jeweiligen Gleichgewichtswert, wie ihn Abb. 1a zeigt. Nach jeder Zugabe erfolgt ein starker Anstieg von E und anschließend der Abfall auf das Gleichgewichtspotential. Bei Verbindung 4 dagegen erfolgt ein nur

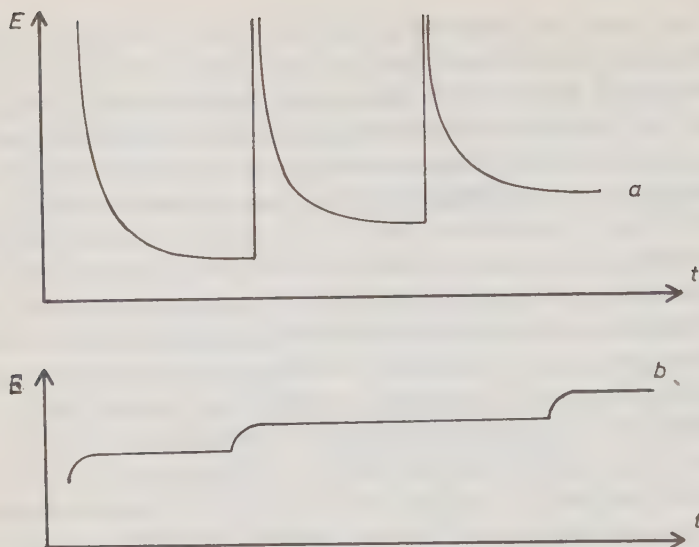


Abb. 1. Typischer Verlauf der zeitlichen Abhängigkeit des Potentials nach 3 Oxydationsmittelzugaben (a: Hydrochinon; b: Verb. 4).

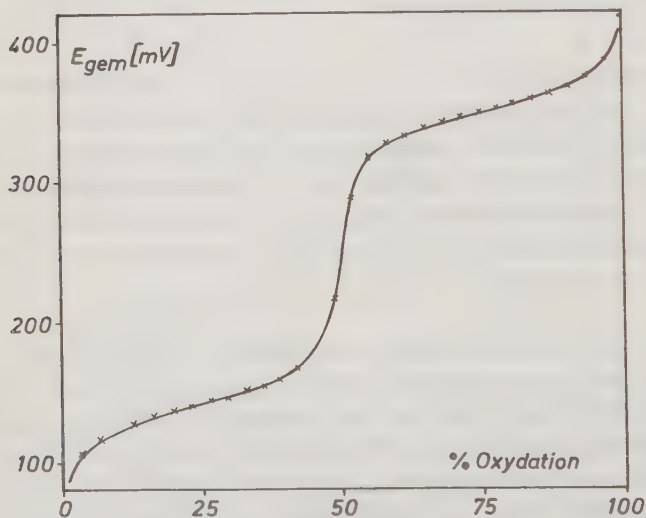
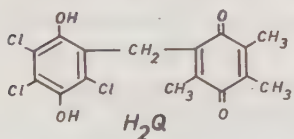


Abb.2. Verlauf der Titrationskurve der tetravalenten Verbindung 2 mit etwa 0,06 n  $TiCl_3$ -Lösung in Eisessig/Wasser (1:1) bei  $20^\circ C$  und  $pH = 1,30 \pm 0,02$ , gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

langsamer Anstieg auf den Gleichgewichtswert (Abb.1b). Mit Hilfe der automatischen Titrationsapparatur ist dieses unterschiedliche Verhalten sehr gut erfaßbar, da der Schreiber direkt die Abhängigkeit  $E = f(t)$  aufzeichnet.

Für die untersuchte tetravalente Zweikernverbindung 2 wurde ein Kurvenverlauf erhalten, wie ihn Abb. 2 zeigt. Die bei 50 % Oxydation in der Titrationskurve auftretende Stufe wurde bisher bei tetravalenten Zweikernchinsonen nicht beobachtet, jedoch ließen die Substitutionsverhältnisse an den beiden Chinonkernen aufgrund der bisherigen Erfahrungen einen derartigen Verlauf erwarten. Aus der potentiometrischen Titrationskurve lassen sich die Potentiale  $E'_0 = 491,5 \text{ mV}$  und  $E'_1 = 104 \text{ mV}$  entnehmen. Mit diesen Werten erhält man die Mittelpunktpotentiale der bivalenten Einzelschritte  $E'_1 = 387,5 \text{ mV}$  und  $E'_2 = 595 \text{ mV}$ . Die weitere Rechnung (vgl.<sup>3)</sup>) liefert  $K = 1,44 \cdot 10^7$  und ergibt damit, daß sich die Zwischenstufe  $H_2Q$  bei 50 % Oxydation zu nahezu 100 % im Gleichgewicht befindet. Der in Verbindung 2 vorliegende Substitutionstyp bewirkt also, daß sich die aus statistischen Gründen zu erwartende Differenz der bivalenten Einzelschritte so sehr vergrößert (104 mV), daß der in Abb. 2 gezeigte Kurvenverlauf mit einer Stufe bei 50 % Oxydation erhalten wird.



### 5.3 Sulfonbrückenverknüpfte Systeme

#### 5.3.1 Problematik der potentiometrischen Vermessung infolge der Instabilität der Sulfonchinonform

Aufgrund der Instabilität der Chinonform von Redoxsystemen des Hydrochinon-Chinon-Typs mit potentialerhöhenden Substituenten liegen bisher nur wenige Versuche zur Vermessung derartiger Systeme<sup>13), 14), 54), 55), 56)</sup> im Gegensatz zu Redoxuntersuchungen an stabilen Systemen vor. Bezeichnend ist,

daß bisher kein Beispiel für eine präparative Darstellung der einfachen Chinone Nitro-benzochinon oder Benzolsulfonyl-benzochinon bekannt ist. Die Substitution mit potentialerhöhenden Substituenten erschwert nicht nur die präparative Darstellung derartig substituierter Chinone, sondern verursacht auch Schwierigkeiten bei Versuchen zur Bestimmung der Redoxpotentiale. So konnte eine Vermessung durch kontinuierliche potentiometrische Titration bisher nur in Fällen vorgenommen werden<sup>13), 14)</sup>, in denen zusätzlich potentialerniedrigende Substituenten im Hydrochinonkern anwesend waren. In einer neueren Arbeit<sup>56)</sup> wird über die Darstellung und polarographische Untersuchung von Trifluormethylsulfonyl-benzochinonen berichtet. Die in wasserfreien Medien aus den Hydrochinonen durch Oxydation mit  $N_2O_4$  dargestellten Chinone werden als sehr empfindlich beschrieben.

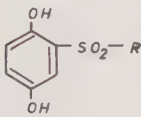
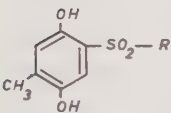
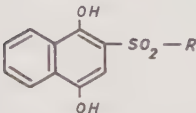
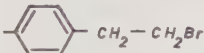
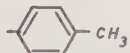
Die Prüfung der in Betracht kommenden bekannten Meßverfahren im Hinblick auf eine Anwendung auf die in Kap. 4.2 und 4.3 beschriebenen neuen Substanzen ergab, daß sie für eine exakte Bestimmung der Redoxpotentiale durch kontinuierliche potentiometrische Titration ungeeignet waren. Die von SPINNER und Mitarbeitern<sup>13), 14)</sup> angewendete Methode der Titration mit Brom in 80-proz. Eisessig weist einige Nachteile auf:

1. Eine Bromierung scheint nicht ausgeschlossen<sup>57)</sup>.
2. Die Autoren erhalten je nachdem, welchen Grundkörper sie durch einen  $SO_2$  R-Rest substituieren, stark unterschiedliche Potentialerhöhungen durch dieselbe Gruppe.

Dieser Sachverhalt ließe sich so deuten, daß in der Reihe zunehmender Stabilität des Systems zum Naphthochinon hin sich ein Wert ergibt, der immer mehr dem in vorliegender Arbeit gemessenen Wert von durchschnittlich 117 mV entspricht.

3. Bei dem von SPINNER et al. angewendeten Meßverfahren der diskontinuierlichen Titration wird aus der zeitlichen Verfolgung des Potentials auf den Potentialwert zur Zeit  $t = 0$  geschlossen. Dadurch ist jedoch nicht gewährleistet, einen graphisch ermittelten Meßwert zu erhalten, bei dem noch k e i n e

Tabelle 3: In der Literatur<sup>13), 14)</sup> beschriebene durchschnittliche Potentialerhöhungen  $\Delta E$ , bezogen auf das unter gleichen Bedingungen im gleichen Medium gemessene entsprechende nicht sulfonsubstituierte Hydrochinonsystem.

| Hydrochinonsulfon                                                                                                                                                                                 | $\Delta E$ (mV) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
|                                                                                                                  | 43 bis 65 mV    |
|                                                                                                                  | 79 bis 115 mV   |
|                                                                                                                  | 118 bis 132 mV  |
| <p><math>R</math> : z. B.  </p> |                 |

Zersetzung potentialbeeinflussend war. So sind diese Meßwerte eher anzusehen als für eine Substanz unter bestimmten experimentellen Bedingungen ermittelte Meßgrößen, die in Beziehung zum Redoxpotential stehen, die aber nicht die Bedeutung der reversiblen Redoxpotentiale besitzen.

### 5.3.2 Versuche zum Auffinden einer geeigneten Meßmethode

Infolge der in Kap. 5.3.1 angeführten Instabilität der oxydierten Form wurde zunächst versucht, ein Meßmedium zu finden, in welchem die Zersetzung des Chinons stark zurückgedrängt wird (vgl. auch <sup>58)</sup>).

Bei Versuchen in wasserhaltigen Meßmedien werden Potential-Zeit-Kurven erhalten, für die Abb. 3 ein typisches Beispiel wiedergibt.

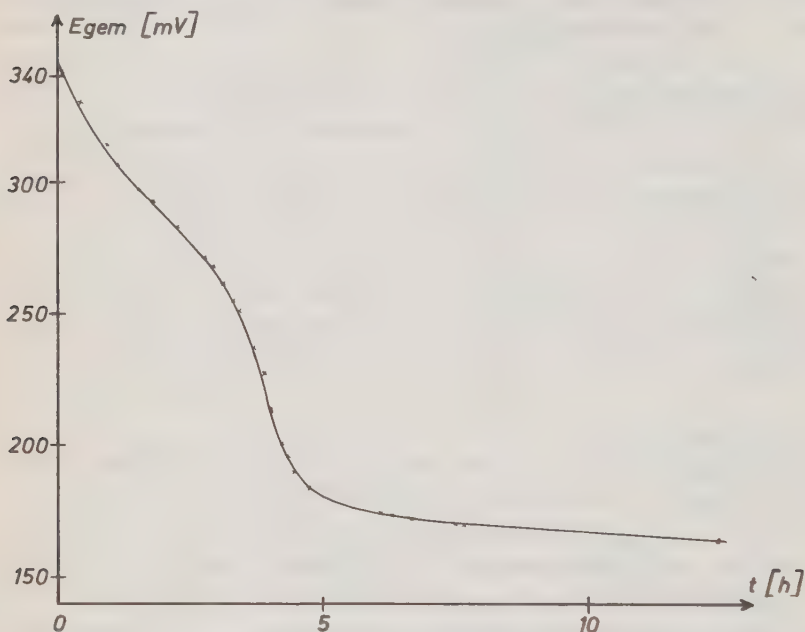


Abb. 3. E-t-Kurve von Methyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (39) in Kaliumhydrogenphthalat/HCl-Lösung (pH 3,3) nach Zugabe von 0,04 n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung bei 53,6 % Oxydation (gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-elektrode bei 20 °C).

Ähnliche Kurven, wie sie Abb. 3 zeigt, wurden in 50-proz. und 80-proz. Essigsäure sowie in einem Gemisch aus 95 % Essigsäure und 5 % n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit den Oxydationsmitteln Ammonium-cernitrat und Chromsäure erhalten. An der fortlaufenden Abnahme des Potentials mit der Zeit wird sichtbar, daß in wasserhaltigen Medien offenbar eine Reaktion erfolgt, die zur dauernden Abnahme der Konzentration der Chinonform führt. Es wurde die Vermutung geäußert<sup>47)</sup>, daß diese Reaktion eine Analogie zur Zersetzung von Chinonen im alkalischen Milieu zu Huminsäuren darstellt, wobei Wasseraddition einen Teilschritt darstellt. Bisher ist der Mechanismus der Reaktion noch nicht

untersucht worden. Aufschlüsse könnten sich möglicherweise aus spektroskopischen Untersuchungen ergeben, z.B. aus einer zeitlichen Verfolgung von IR- oder UV-Banden.

Da eine Messung der Redoxpotentiale von Sulfonchinonen infolge der Unbeständigkeit in wasserhaltigen Medien aussichtslos erschien, wurden im folgenden systematische Untersuchungen in wasserfreien Medien durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden untersucht: Acetonitril, Acetonitril-Eisessig-Mischungen, wasserfreier Eisessig und Eisessig-Acetanhydrid-Gemische verschiedener Zusammensetzungen. In diesen Lösungsmitteln wurden als Oxydationsmittel angewendet: Chromsäure, Ammoniumcernitrat, Brom und Blei(IV)-acetat. Es zeigte sich, daß das System wasserfreier Eisessig/Blei(IV)-acetat als einziges in allem den Anforderungen entsprach. Es war jedoch die Anwesenheit eines Leitsalzes erforderlich, da die Leitfähigkeit des reinen Eisessigs zu gering ist, als daß sie mit dem vorhandenen meßtechnischen Aufbau hätte bewältigt werden können. Daraufhin wurde der Effekt verschiedener Zusätze von anorganischen und organischen Salzen (z.B.  $\text{LiClO}_4$ , Tetraalkylammoniumhalogenide, Natriumacetat, Ammoniumacetat, Blei(II)-acetat) in unterschiedlichen Konzentrationen auf das Ergebnis der Titration untersucht. Am Ende der Versuche wurde wasserfreier Eisessig (0,2 m an trockenem Ammoniumacetat) als Lösungsmittel und Blei(IV)-acetat (Oxydationsmittel) als standardisiertes, auch zur Messung von Sulfonamidchinonen<sup>58)</sup> geeignetes Meßsystem verwendet. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß sich nach einer derartigen Methode noch andere Redoxsysteme gut vermessen lassen.

Die Lösungen der untersuchten Hydrochinonsulfone in Eisessig/Ammoniumacetat färben sich bei der Titration schon nach den ersten Oxydationsmittelzugaben intensiv gelb.

Bei einem Teil der untersuchten Verbindungen stellte sich an Platinelektroden kein reversibles Redoxpotential ein, besonders im Bereich von  $> 70\%$  Oxydation. Dieser Befund hat eine

Analogie in der Polarographie von Chinonen; das Redoxsystem Hydrochinon/Chinon ist an rotierenden Platinelektroden bei polarographischen Untersuchungen nicht reversibel. Darum wurden bei den vorliegenden potentiometrischen Redoxuntersuchungen sulfon- und sulfonamidsubstituierter<sup>58)</sup> Chinonsysteme erstmals in diesem Arbeitskreis Elektroden aus Graphit höchster Reinheit<sup>x)</sup> angewendet, an denen eine einwandfreie Potential-einstellung erfolgte. Die Einstellgeschwindigkeit des jeweiligen Potentialwertes an den Graphit-Meßelektroden erforderte nur wenige Sekunden bis maximal einige Minuten, so daß gewährleistet war, daß die Einstellung an den Maßelektroden rascher erfolgte, als sich eine mögliche Zersetzung bemerkbar machte.

Die Potentiale der untersuchten Hydrochinonsulfone können mit großer Exaktheit reproduzierbar bestimmt werden. Bei Zweikernverbindungen lassen sich selbst noch Effekte von Substituenten über die Sulfonbrücke hinweg auf das Redoxpotential messend erfassen (vgl. Kap. 5.3.3).

Die Messung der Substanzen erfolgte mit Hilfe der konventionellen Apparatur und einer neu entwickelten automatischen Titrierapparatur. Da in der konventionellen Apparatur die Verwendung gefetteter Bürettenhähne nicht möglich war, wurden Büretten mit Tefloflex-Hähnen hergestellt, die sich außerordentlich gut bewährten. Diese Hähne waren beständig gegen wasserfreien Eisessig und das starke Oxydationsmittel Blei(IV)-acetat. Mit beiden Apparaturen wurden die gleichen Ergebnisse erzielt.

Die verwendete ca. 0,05 n Blei(IV)-acetat-Titrierlösung in Eisessig, der 0,2 m an Ammoniumacetat war, wurde mit Hilfe einer Hydrochinon-Titration eingestellt. Die laufende Titerkontrolle erfolgte jedoch nach einer jodometrischen Methode (siehe im experimentellen Teil). Hierbei zeigte es sich, daß

----

x) Der Graphit EK 586 wurde von den Ringsdorf-Werken in Bad Godesberg bezogen.

die Lösungen unter Feuchtigkeitsausschluß 14 Tage lang nahezu völlig titerkonstant waren.

### 5.3.3 Das Redoxverhalten von Hydrochinonsulfonen bei der potentiometrischen Titration

#### 5.3.3.1 Bivalente Hydrochinonsulfone ohne weitere Substituenten im Hydrochinonkern

Die hier betrachteten bivalenten Redoxsysteme sind Verbindungen vom Typ des 2.5-Dihydroxy-diphenylsulfons und 2.5-Dihydroxyphenyl-alkylsulfone. In Tabelle 4 sind die gemessenen Mittelpunkt- und Indexpotentiale aller Substanzen aufgeführt, welche die 2.5-Dihydroxy-phenylsulfon-Einheit enthalten. Als Vergleichssubstanz wurde Hydrochinon in demselben Medium und unter den gleichen Bedingungen vermessen.

Die potentiometrische Titration aller Hydrochinonsulfone in wasserfreiem Eisessig (0,2 m an Ammoniumacetat) mit Blei(IV)-acetat ergibt ausgezeichnet reproduzierbare Titrationskurven. Die Titrationskurven unterscheiden sich in ihrer Form nicht von den Kurven, die bei bivalenten methylenbrückenverknüpften Mehrkernverbindungen gefunden wurden (vgl. z.B.<sup>15)</sup>).

Aus den Tabellenwerten für das Mittelpunktpotential  $E'_0$  (Redoxpotential bei 50 % Oxydation) ergibt sich ein durchschnittlicher Wert für das durch einen  $\text{SO}_2\text{R}$ -Rest substituierte Hydrochinon von 698 mV. Durch Vergleich mit dem im gleichen Lösungsmittelgemisch gemessenen unsubstituierten Hydrochinon ( $E'_0 = 581$  mV) erhält man eine durchschnittliche Potentialerhöhung für einen  $\text{SO}_2\text{R}$ -Substituenten von  $\Delta E = 117$  mV. Dieser Wert liegt etwa in der Größenordnung, der von SPINNE und Mitarbeitern an Methoxyhydrochinon- oder Naphthohydrochinonsulfonen in 80-proz. Essigsäure gemessen wurde (118 bis 132 mV). Er unterscheidet sich aber stark von Meßwerten unsubstituierter Hydrochinonsulfone (43 bis 65 mV), die von denselben Autoren (vgl. Kap. 5.3.1) ebenfalls in 80-proz. Essigsäure gemessen wurden.

| Nr. der Verbindung | Verbindung | $E_{50, \text{gem.}}$ | $E'_0$ | $E_i$ | Bemerkungen |
|--------------------|------------|-----------------------|--------|-------|-------------|
| -                  |            | 333,5                 | 581    | 14    |             |
| <u>48</u>          |            | 450                   | 697,5  | 14,5  | 25)         |
| <u>50</u>          |            | 451                   | 698,5  | 14,5  | 27)         |
| <u>49</u>          |            | 447,5                 | 695    | 15    | 26)         |
| <u>24</u>          |            | 453                   | 700,5  | 14    |             |
| <u>23</u>          |            | 449                   | 696,5  | 15    |             |
| <u>26</u>          |            | 454                   | 701,5  | 13,5  |             |
| <u>25</u>          |            | 446,5                 | 694    | 15    |             |
| <u>32</u>          |            | 453                   | 700,5  | 15    |             |
| <u>39</u>          |            | 447,5                 | 695    | 14    |             |
| <u>35</u>          |            | 455                   | 702,5  | 14,5  |             |

$E_{50, \text{gem}}$  = gemessenes Redoxpotential bei 50 % Oxydation gegen die gesättigte Kalomelektrode;

$E'_0$  = Mittelpunktspotential (gegen die Normalwasserstoffelektrode);  $E_i$  = Indexpotential

Tabelle 4: Mittelpunktspotential- und Indexpotentiale bivalenter Hydrochinonsulfone und des Hydrochinons in wasserfreiem Eisessig (0,2 M an Ammoniumacetat) bei 20 ° (Oxydationsmittel: Blei(IV)-acetat).

In den beiden Reihen der in vorliegender Arbeit vermessenen Diphenylsulfone zeigt sich eine deutliche Tendenz im Mittelpunktspotential, hervorgerufen durch die unterschiedliche Substitution des nicht-chinoiden Kerns. Bei den Substanzen mit einem 4'-ständigen Substituenten wird das Mittelpunktspotential durch einen Chlorsubstituenten erhöht und durch einen Methylsubstituenten erniedrigt, bezogen auf die 4'-unsubstituierte Verbindung (siehe Tabelle 4). Analoge Verhältnisse liegen bei den Verbindungen 23 bis 26 vor, die in 2'-Stellung OH-Gruppen und in 5'- oder 3'- und 5'-Stellung Chlor- bzw. Methylsubstituenten tragen. Hier hat die Verbindung mit zwei Chlorsubstituenten (26) ein höheres Redoxpotential als die monosubstituierte (24). Umgekehrt liegt das Mittelpunktspotential von Verbindung 25 mit zwei Methylsubstituenten tiefer als das Mittelpunktspotential von Verbindung 23 mit einer Methylgruppe. An diesen Beispielen zeigt es sich, daß das neue Meßverfahren es infolge seiner Empfindlichkeit gestattet, verhältnismäßig kleine Substituenteneffekte noch exakt zu erfassen. Verbindung 32, die einem anderen Substitutionstyp angehört, weist ein Mittelpunktspotential von 700,5 mV auf.

In das Schema der Substituenteneinflüsse auf das Redoxpotential fügen sich die beiden bivalenten Hydrochinonsulfone 35 und 39 mit einer 2-Chloräthyl- bzw. Methyl-Seitenkette gut ein. Die Methylgruppe erniedrigt das Redoxpotential infolge ihres +I-Effektes; dagegen liegt das Mittelpunktspotential der 2-Chloräthylverbindung (35) offenbar wegen des -I-Effektes des Seitenketten-Chloratoms um 7,5 mV höher als das der Methylverbindung (39).

Sehr interessant ist, daß sich demnach die unterschiedliche Substitution über die Sulfongruppe hinweg auf das Redoxpotential des Hydrochinonsystems auszuwirken scheint. Selbst wenn man die Fehlergrenze der Meßmethode mit  $\pm 2$  mV annimmt, so sind die Wirkungen der unterschiedlichen Substitution

noch einwandfrei meßbar. Aufgrund der UV-spektroskopischen Daten konnte bei Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon (37) kein konjugativer Effekt zwischen Vinylgruppe und Phenylkern über die Sulfongruppe hinweg festgestellt werden (vgl. Kap.4.3.4). Deshalb ist es bedeutsam, daß offenbar trotzdem eine Wechselwirkung über die Sulfonbrücke hinweg zu bestehen scheint, wie die Unterschiede in den gemessenen Potentialwerten (Tab.4) zeigen.

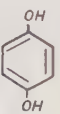
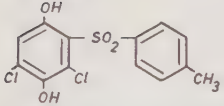
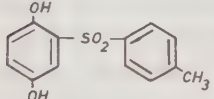
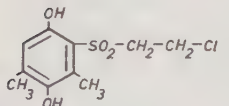
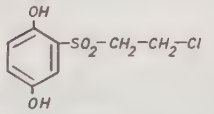
### 5.3.3.2 Bivalente Hydrochinonsulfone mit zusätzlichen Substituenten im Hydrochinonkern

Tabelle 5 zeigt die Mittelpunkts- und Indexpotentiale der beiden bivalenten Hydrochinonsulfone 31 und 40, sowie als Vergleichssubstanzen Hydrochinon, 2.5-Dihydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon (49) und [2-Chlor-äthyl]-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (35).

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, erhöhen die beiden Chlorsubstituenten in Verbindung 31 das Mittelpunktpotential  $E'_0$  gegenüber der unsubstituierten Verbindung 49 um 22,5 mV; in Verbindung 40 dagegen wird  $E'_0$  gegenüber der unsubstituierten Verbindung 35 durch die beiden Methylsubstituenten um 125 mV erniedrigt. Diese Substituenteneffekte für die zwei Chlor- bzw. zwei Methylsubstituenten liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie auch an 2.6-Dichlor-hydrochinon mit 28 mV bzw. 2.6-Dimethyl-hydrochinon mit 116 mV in Eisessig/Wasser 1:1 gefunden werden (vgl. z.B. <sup>59</sup>)).

Setzt man bei methylsubstituierten Chinonen Additivität der Substituenteneffekte von einer, zwei oder drei Methylgruppen voraus, so erhält man hier als Wert für die Potentialerniedrigung durch eine Methylgruppe  $\Delta E = 62,5$  mV. Auch dieser Wert korrespondiert mit entsprechenden, in Eisessig/Wasser 1:1 gemessenen Potentialerniedrigungen von ca.  $60 \pm 7$  mV (z.B. Hydrochinon/Monomethyl-hydrochinon :  $\Delta E = 58,5$  mV <sup>60</sup>)).

Tabelle 5: Mittelpunkts- und Indexpotentiale bivalenter, im Hydrochinonkern substituierter Hydrochinonsulfone und zugehöriger Vergleichssubstanzen in wasserfreiem Eisessig (0,2 m an  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) bei 20 °C (Oxydationsmittel: Blei(IV)-acetat).

| Verbindung                                                                         | Nr.       | $E_{50, \text{gem.}}$<br>(mV) | $E'_0$<br>(mV) | $E_i$<br>(mV) |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------|----------------|---------------|
|   | -         | 333,5                         | 581            | 14            |
|   | <u>31</u> | 470                           | 717,5          | 14,5          |
|   | <u>49</u> | 447,5                         | 695            | 15            |
|   | <u>40</u> | 330                           | 577,5          | 14,5          |
|  | <u>35</u> | 455                           | 702,5          | 14,5          |

$E_{50, \text{gem.}}$  = Potential bei 50 % Oxydation (gegen gesättigte Kalomelelektrode)

$E'_0$  = Mittelpunktpotential (gegen Normalwasserstoffelektrode)

$E_i$  = Indexpotential

Mit 577,5 mV liegt das Mittelpunktpotential  $E'_0$  der Verbindung 40 interessanterweise im Bereich des Potentials des unsubstituierten Hydrochinons ( $E'_0 = 581$  mV). In diesem Falle heben sich die Substituenteneffekte zweier Methylgruppen und eines  $\text{SO}_2\text{R}$ -Restes also nahezu auf.

Bei chloresubstituierten Hydrochinonen existiert keine Additivität der Substituenteneffekte: Chinone mit zwei Chloresubstituenten haben höhere Potentiale als Chinone mit keinem, 1, 3 oder 4 Chloresubstituenten<sup>52)</sup>. Verbindung 31 hat mit 717,5 mV das höchste Mittelpunktpotential aller in dieser Arbeit vermessenen Hydrochinonsulfone. Die Indexpotentiale (14,5 mV) beider Verbindungen (31 und 40) weichen nicht wesentlich vom Normalwert (13,86 mV bei 20 °C<sup>52)</sup>) ab.

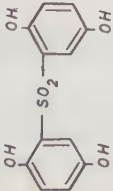
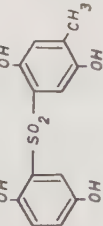
Die Titrationskurven ähneln in ihrer Form den Kurven der in Kap. 5.3.3.1 behandelten Hydrochinonsulfone.

#### 5.3.3.3 Tetravalente Hydrochinonsulfone

Erstmals wurden tetravalente Zweikernverbindungen mit Sulfonbrücken vermessen. Die potentiometrische Redoxuntersuchung der beiden Verbindungen 29 und 30 steht in Beziehung zur Untersuchung des Redoxverhaltens der methylenbrückenverknüpften Verbindung 2 (Kap. 4.1 und 5.2) und anderer tetravalenter Redoxsysteme<sup>7)</sup>. Tabelle 6 enthält die Meßwerte der Verbindungen 29 und 30 sowie daraus berechneter, für die Substanzen charakteristischer Zahlenwerte (vgl.<sup>3)</sup>).

Das Mittelpunktpotential der Verbindung 29  $E'_0 = 696$  mV liegt in dem erwarteten Bereich um 697,5 mV wie bei den bivalenten Hydrochinonsulfonen (Kap. 5.3.3.1). Analog zum 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan<sup>7)</sup> wird eine Kurve ohne Stufe erhalten, welche den Titrationskurven bivalenter Systeme ähnelt. Für Verbindung 30 wird  $E'_0$  mit 682 mV bestimmt. Diese deutliche, gemessene Potentialerniedrigung wird auf den Substituenteneffekt der Methylgruppe zurückgeführt. Die unsymmetrische Substitution reicht aus, um mit Hilfe des empfindlichen Meßsystems eine Kurve zu erhalten (Abb. 4), die bei 50 % Oxydation eine deutliche, wenn auch im Vergleich zu der tetravalenten, methylenbrückenverknüpften Verbindung 2 (Kap. 5.2) nur kleine Stufe

Tabelle 6: Auswertung der Titrationsergebnisse der tetravalenten Hydrochinonsulfone 29 und 30 (Lösungsmittel: wasserfreier Eisessig, 0,2 m an Ammoniumacetat; Oxydationsmittel: Blei(IV)-acetat in demselben Lösungsmittelgemisch; Temperatur: 20 °C)  
Meßelektrode: Graphitelektrode.

| Nr. | Verbindung                                                                          | $E_{50, \text{gem.}}$<br>(mV) | $E'_0$<br>(mV) | $E'_i$<br>(mV) | K     | $E'_2 - E'_1$<br>(mV) | $E'_2$<br>(mV) | $E'_1$<br>(mV) | $\left( \frac{[H_2Q_2]}{S} \right)$<br>max. |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|-------|-----------------------|----------------|----------------|---------------------------------------------|
| 29  |  | 448,5                         | 696            | 19             | 14,7  | 34                    | 713            | 679            | 65,7 %                                      |
| 30  |  | 434,5                         | 682            | 30             | 110,0 | 59                    | 712            | 652            | 84,0 %                                      |

$E_{50, \text{gem.}}$  = Gemessenes Potential bei 50 % Oxydation (bezogen auf die ges. Kolomelektrode)  
 $E'_i$  = Indexpotential  
 $E'_0$  = Mittelpunktspotential (gegen Normalwasserstoffelektrode)  
 Beziehungen, die zur Berechnung von K,  $E'_2$ ,  $E'_1$  und  $\left( \frac{[H_2Q_2]}{S} \right)_{\text{max.}}$  verwendet wurden<sup>3)</sup>:

$$K = \left( A - \frac{3}{A} \right)^2; \quad A = \exp \left( \frac{2F}{RT} \cdot E'_1 \right)$$

$$E'_2 - E'_1 = \frac{RT}{2F} \cdot \ln K; \quad E'_2 \text{ und } E'_1 = \text{Mittelpunktpotentiale der bivalenten Einzelschritte}$$

$$\left( \frac{[H_2Q_2]}{S} \right)_{\text{max.}} = \frac{\sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}}; \quad S = \text{Gesamtkonzentration } ([Q_2] + [H_2Q_2] + [H_4Q_2])$$

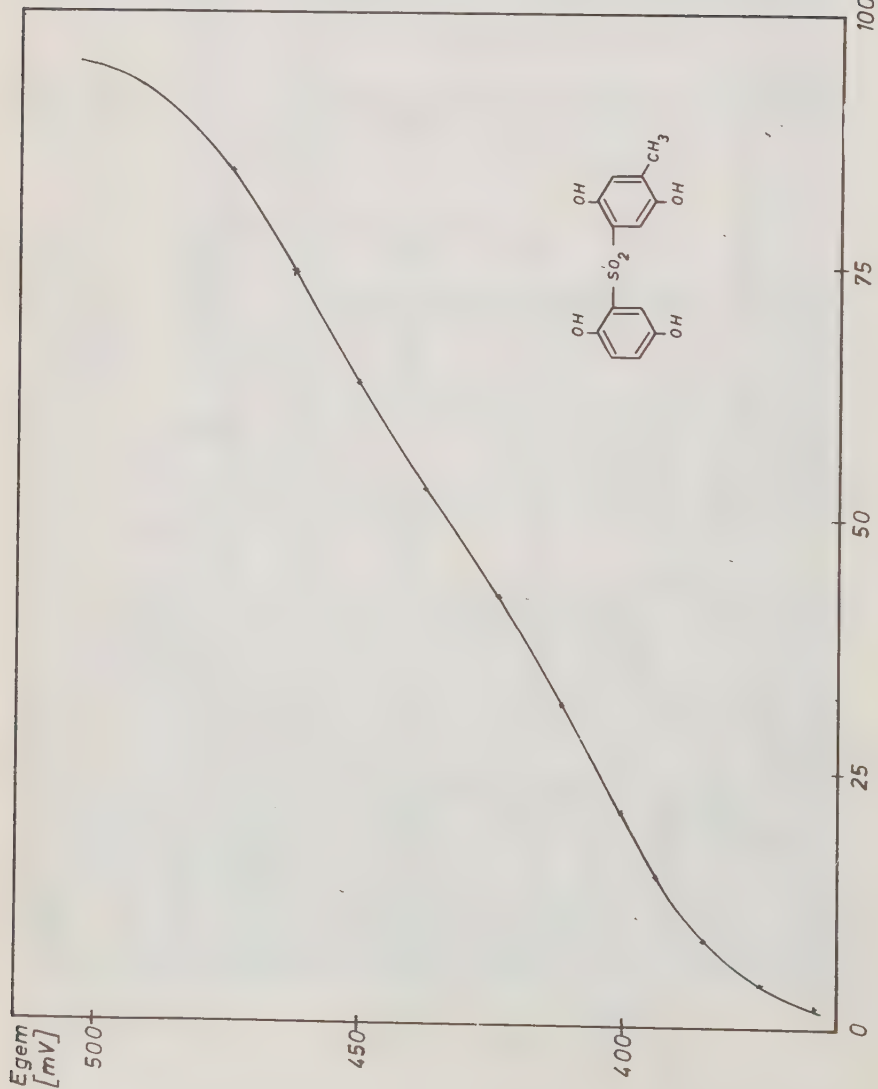


Abb. 4

Verlauf der Redoxpotentiale des tetravalenten Hydrochinon-sulfons 30 mit Bleisulfat, in wasserfreiem Eisessig (0,2 m an  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) bei 20 °C.  
 Meßelektrode: Graphit  
 Bezugsselektrode: Kalomel (ges.)

zeigt. Das gemessene Indexpotential der symmetrisch aufgebauten Verbindung 29 ist 19 mV; das Indexpotential der asymmetrisch aufgebauten Verbindung 30 (Methylsubstitution in einem Kern) ist bereits auf 30 mV angestiegen.

Mit Hilfe der Indexpotentiale errechnen<sup>3)</sup> sich die Werte für die Potentialdifferenzen der bivalenten Einzelschritte  $E'_2 - E'_1$  (bei 29 34 mV und bei 30 59 mV) sowie die Einzelwerte  $E'_1$  und  $E'_2$ . Ebenso ergeben sich mit Hilfe der  $E_1$ -Werte die Werte für den maximalen Anteil der Zwischenstufen  $H_2Q_2$  an der Gesamtkonzentration S im Gleichgewicht bei 50 % Oxydation.

Bei 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfon (29) ergibt die Rechnung für  $\left(\frac{[H_2Q_2]}{S}\right)_{\max}$  einen Anteil von 65,7 %. Das analog in 50-proz. Essigsäure vermessene 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan<sup>7)</sup> weist bei einem Indexpotential von 21,5 mV sogar einen noch etwas höheren Anteil von  $H_2Q_2$  an der Gesamtkonzentration S (71,2 %) auf. Interessant ist, daß sowohl die Verbindung mit der Methylen- als auch die mit der Sulfonbrücke (29) starke Erhöhung von  $E_1$  gegenüber dem Normalwert aufweisen.

Aufgrund der Substitution des einen der beiden Hydrochinonkerne mit einer Methylgruppe weist Verbindung 30 mit dem erhöhten Indexpotential von 30 mV einen maximalen Anteil der Zwischenstufe  $H_2Q_2$  von 84 % auf, was zu erwarten ist, da die Methylgruppe in dem einen Kern eine Erniedrigung des Redoxpotentials der entsprechenden Stufe bewirkt.

#### 5.3.3.4 Titrationsversuche an Polymeren

Es wurde versucht, das Copolymere 46 im gleichen Medium und unter den gleichen Bedingungen wie die vermessenen Hydrochinonsulfon-Modells-substanzen potentiometrisch zu titrieren.

Das in Eisessig lösliche Polymere fiel jedoch bereits nach der ersten Titrationsmittelzugabe aus und verursachte eine schleppende Potentialeinstellung an den Meßelektroden. Die Bedingung, daß die Potentialeinstellung an den Elektroden wesentlich schneller verlief als die Zersetzung der oxydierten Form, war nicht mehr gegeben. Dasselbe gilt für die vernetzten Polymeren 34 und 47, so daß auch hier eine kontinuierliche potentiometrische Titration unter den in Kap. 5.3.2 geschilderten Bedingungen unmöglich war.

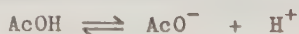
#### 5.3.4 Einfluß der Acetationenkonzentration auf den "pH-Wert" des wasserfreien Eisessigs und die Höhe des Mittelpunktpotentials

Hydrochinon hat in wäßrigem Medium ( $\text{pH} = 0$ ) ein Normalpotential von  $E'_0 = 697 \text{ mV}$  (vgl. z.B. <sup>52</sup>). In wasserfreiem Eisessig, 0,2 m an Ammoniumacetat, wurde in der vorliegenden Arbeit (Kap. 5.3.3.1) für Hydrochinon das Mittelpunktpotential  $E'_0 = 581 \text{ mV}$  (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode) gemessen.

Das um über 100 mV niedrigere Potential, welches in dem in dieser Arbeit benutzten Meßmedium bei der Titration von Hydrochinon gefunden wurde, wird verständlich, wenn man die pH-Abhängigkeit des Potentials (vgl. Kap. 5.1) berücksichtigt. Danach muß bei steigendem pH-Wert das Mittelpunktpotential abnehmen. Aufgrund dessen ist also zu erwarten, daß das Meßmedium aus wasserfreiem Eisessig (0,2 m an Ammoniumacetat) einen "pH-Wert" von 0 hat. (Für reinen, wasserfreien Eisessig wird dagegen ein negativer "pH-Wert" angegeben<sup>65</sup>!)

Folgende einfache Überlegung zeigt den Einfluß der Acetationen-Konzentration ( $[\text{AcO}^-]$ ) auf den "pH-Wert" der Eisessig ( $\text{AcOH}$ )-Lösungen:

Für das Gleichgewicht



gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcOH}]} = k_1$$

$[\text{AcOH}]$  ist nahezu konstant und kann daher in  $k_1$  einbezogen werden:

$$[\text{AcO}^-] [\text{H}^+] = k_1 [\text{AcOH}] = K$$

Eine Auflösung nach dem pH ( $\log 1/[\text{H}^+]$ ) ergibt:

$$\text{pH} = \log [\text{AcO}^-] - \log K$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß, wie erwartet, bei steigender Acetationen-Konzentration der "pH-Wert" des Eisessigs größer wird. Eine Messung, die mit einer Glaselektrode in Eisessig (0,2 m an Ammoniumacetat) durchgeführt wurde, ergab einen "pH" von 1,7 (siehe im experimentellen Teil). Es ist infolge des Vorhandenseins des wasserfreien organischen Lösungsmittels Eisessig an die Problematik des gemessenen pH-Wertes gedacht worden.

Da in wäßrigem Medium bei einem Anstieg des pH-Wertes um eine Einheit das Mittelpunktspotential des Hydrochinonsystems um ca. 58 mV fällt, scheinen die für Hydrochinon gemessenen Potentialwerte von 697 mV (bei pH = 0 in wäßriger Lösung) und 581 mV (beim Messen in Eisessig/0,2 m Ammoniumacetat und "pH" = 1,7) in einer vernünftigen Beziehung zueinander zu stehen.

## 6. Die automatische Titrierapparatur

### 6.1 Einleitung

Bei Hydrochinon-Chinon-Redoxsystemen, die sich in der bisher benutzten Apparatur, z.B. in Eisessig/Wasser 1:1, oxydativ vermessen lassen, zeigt das mit einem hochohmigen Voltmeter gemessene bzw. einem Schreiber aufgezeichnete Potential eine zeitliche Veränderung nach jeder Titrationsmittelzugabe, deren häufigste Form Abb. 5 zeigt:

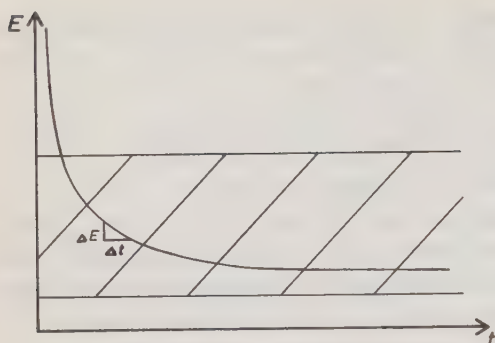


Abb. 5:

Häufig beobachteter Verlauf der Potential(E)-Zeit(t)-Kurve bei der potentiometrischen Titration oxydativ vermessener Mehrkernverbindungen nach einer Oxydationsmittelzugabe.

Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Änderung des Potentials mit der Zeit  $\frac{\Delta E}{\Delta t}$  demnach umso kleiner wird, je größer t wird. Wenn  $\frac{\Delta E}{\Delta t} = 0$  geworden ist, erhält man eine Gerade parallel zur Achse; an der Meßelektrode hat sich dann das Gleichgewichtspotential eingestellt. Da in der Praxis häufig selbst nach sehr langem Warten noch eine, wenn auch geringe Veränderung von E eintritt, wurde versucht, einen einstellbaren, vorgegebenen, kleinen Wert von  $\frac{\Delta E}{\Delta t}$  als Kriterium für ein "Gleichgewicht" zu benutzen. Wird dieser Wert von  $\frac{\Delta E}{\Delta t}$  unterschritten, so wird der Wert von E registriert und automatisch erfolgt eine neue Titrationsmittelzugabe; die Prüfung von  $\frac{\Delta E}{\Delta t}$  beginnt erneut. Diesen Regelvorgang und einige weitere notwendige, in Kap. 6.2.4.2 beschriebene Regelvorgänge steuert eine spezielle, zu diesem Zweck konstruierte Elektronik ("Steuergerät").

Ein nach diesem Prinzip gebauter Redoxtitrationsautomat, der auf der analogen Speicherung (vgl. Kap. 6.2.4.1) eines Meßpunktes beruht, wurde von BOLDT und LACKNER<sup>61)</sup> beschrieben. Da jedoch gefordert war, daß das hier beschriebene Gerät auch bei sehr langen Einstellzeiten, die beispielsweise bei der Vermessung von Redoxpolymeren auftreten, noch einwandfrei arbeiten sollte, schied das Verfahren der analogen Speicherung

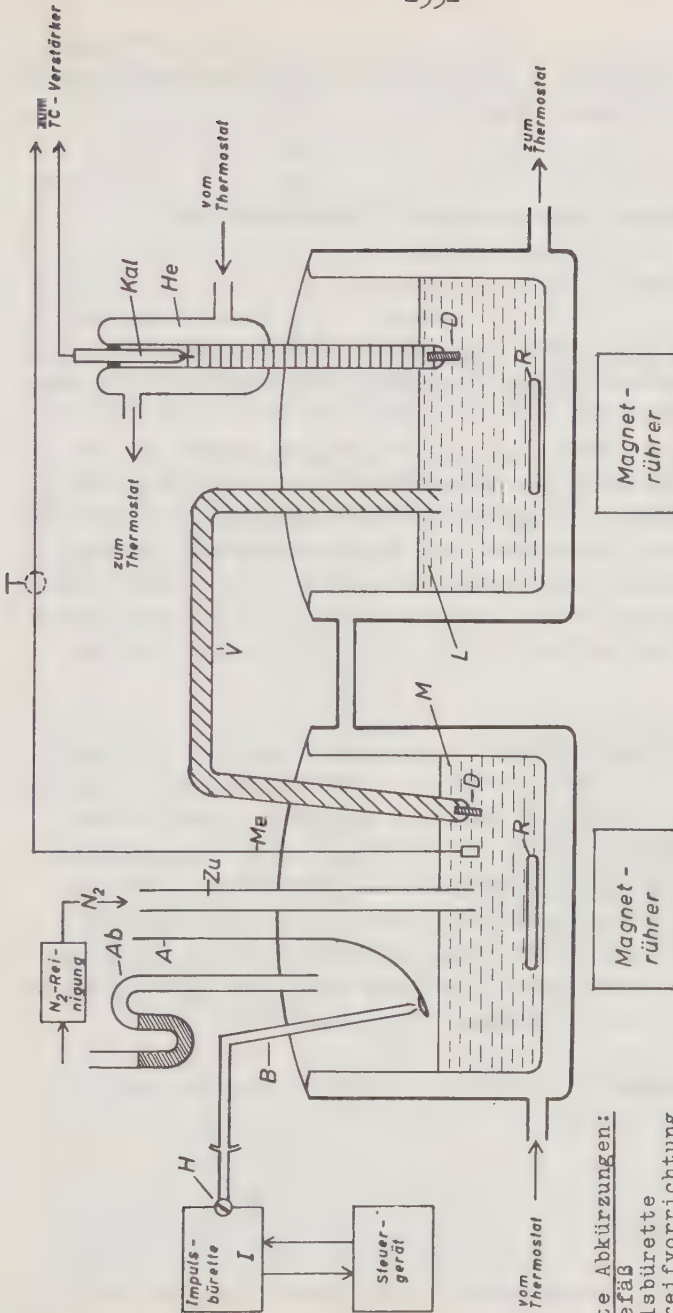


Abb. 6  
Schema der Anordnung des Titriergefäßes  
der automatischen Titrierapparatur.

D = Diaphragma  
V = Verbindung M-L  
He = Heber  
R = Rührstab

# Verwendete Abkürzungen:

M = Meßgefäß  
I = Impulsbürette  
A = Abstreifvorrichtung  
Zu = Zuleitung } für N<sub>2</sub>  
Ab = Ableitung }  
Me = Meßelektrode  
D = Gefäß für Lösungsmittel  
V = Bürettenzuleitung  
(Kapillarrohr)  
H = Hahn  
Kal = Kalomelektrode

aus, und ein Verfahren auf überwiegend digitaler Basis wurde angewendet (vgl. Kap. 6.2.4.1).

## 6.2 Der Aufbau der automatischen Titrierapparatur

### 6.2.1 Die Meßzelle

Den Aufbau des Meßgefäßes mit seinem Zubehör zeigt Abb. 6. Im Deckel des thermostatisierten Glasgefäßes M sind die Zuleitung (B) der Impulsbürette (I), die Abstreifvorrichtung des Bürettenkapillarrohres (A), die Zu- und Ableitung (Zu und Ab) für Reinststickstoff, die Meßelektrode (Me) und die Verbindung (V) zum Gefäß L angeordnet. Die Stickstoffzuleitung (Zu) besteht aus Glasrohren meist mit Kugelschliffverbindungen, die sich wegen ihrer Beweglichkeit und Dichtheit hier außerordentlich bewährt haben. Die Reinigung des Stickstoffes von Sauerstoffspuren erfolgt mit Hilfe eines BTS-Katalysators (BASF).

Um konstante Potentiale und einen konstanten Wert des Diffusionspotentials zu gewährleisten, wurde die Kalomel-Vergleichselektrode nicht direkt im Meßgefäß angeordnet, sondern im thermostatisierten Gefäß L, welches das reine Lösungsmittel enthält und über ein Diaphragma D die Verbindung V mit dem Meßgefäß M hat. Die Kalomelelektrode (Kal) befindet sich in gesättigter KCl-Lösung in einem thermostatisierten Heber (He). Für alle Diaphragmen (D) haben sich auch hier TZ-Stifte (Haldenwanger, Berlin) bewährt (vgl. Kap. 5.2).

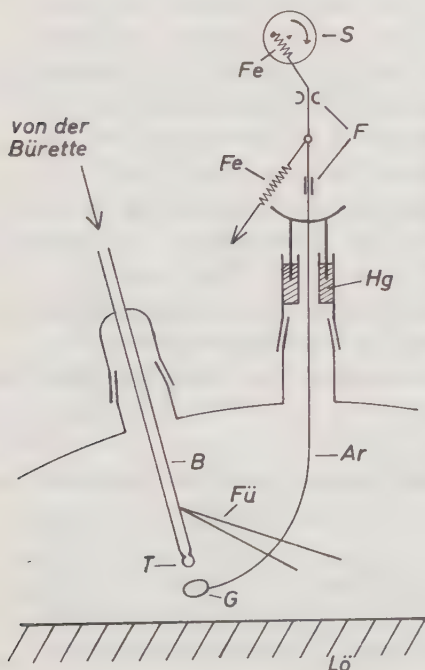
In den beiden Gefäßen (M und L) kann mit Hilfe von Magnetrührern gerührt werden.

### 6.2.2 Die Bürette

Zur Zugabe des Titriermittels wurde eine vorhandene Impuls-

bürette (Polymetron, Type 111) für die gestellte Aufgabe umkonstruiert. Das Vorratsgefäß der Titrierflüssigkeit konnte mit  $N_2$  gespült und unter  $N_2$  gehalten werden. Die Zuleitungen vom Vorratsgefäß zum Meßgefäß M sind überwiegend Kugelschliffverbindungen, die eine gewisse Beweglichkeit aufweisen. Die Dosierung des Titrimittels erfolgt durch den Vorschub eines Teflon-Kolbens in einem Glas-Präzisionszylinder, der oben einen Dreiwege-Flachhahn (H) trägt. Der bewegliche Teil des Hahnes wurde aus Teflon konstruiert, so daß jetzt selbst aggressive Reagenzien verwendet werden können, die bei zu fettenden Hähnen nicht einsetzbar sind.

Da bei kleinen Zugaben von Titrimittel der an der Büretten-spitze haftende Tropfen erhebliche Fehler verursachen kann, wurde eine Tropfen-Abstreifvorrichtung (A) konstruiert, deren Aufbau aus Abb. 7 hervorgeht.



- F = Führungen
- Fe = Spiralfedern
- S = Exzentrerscheibe
- Ar = Glasarm
- G = Glasplatte
- B = Kapillarrohr mit Titrierflüssigkeit
- L = Lösungsmittel
- T = abzustreifender Tropfen
- Fü = Führung für den Glasarm Ar

Abb. 7

Abstreifvorrichtung für haftende Tropfen

Eine an einem Arm (Ar) befestigte Glasplatte (G) wird kurzzeitig auf ein Signal des Steuergeräts nach jeder Titrimittelzugabe gegen die Spitze der Kapillare (B) gedrückt, streift den haftenden Tropfen (T) ab und wird wieder in die Lösung (Lö) abgesenkt. Das Heben und Senken erfolgt mit Hilfe eines kleinen Elektromotors, der über ein Getriebe (Untersetzungsverhältnis 1:20) die Scheibe S bewegt. Als Dichtungsflüssigkeit wird Quecksilber verwendet.

Von der Impulsbürette zum Steuergerät führen Leitungen, welche die Signale "Zugeben" und "Zugabe beendet" übertragen.

### 6.2.3 Die Meßanordnung von den Elektroden bis zum Schreiber

Das sich zwischen der Meßelektrode und der Kalomelelektrode einstellende Potential E wird über einen Transistor-Chopper-Meßverstärker (TC-Verstärker, Type 9s, Fa. Knick, Berlin-Zehlendorf) 1:1 in ein entsprechendes niederohmiges Signal umgewandelt. Über einen Reed-Kontakt-Schalter, der den Meßkreis auf ein Signal des Steuergeräts hin unterbrechen kann, wird die Spannung einem Schreiber (Polyrecorder, Type 120 mit niederohmigem Universaleinschub, Type 120.1; Fa. Polymetron) zugeführt, der mit einem der Kompensation dienenden Präzisionsspannungsgeber (Type S1, Fa. Knick) in Reihe geschaltet ist (siehe Abb. 8). An diesem Präzisionsspannungsgeber wird eine solche Kompensationsspannung eingestellt, daß der Potentialwert E in den ausnutzbaren Schreiberbereich fällt.

Alle hochohmigen, teilweise auch niederohmige Leitungen sind abgeschirmt und die Abschirmung zentral geerdet.

Mit einem weiteren Präzisionsspannungsgeber (Type S21, Fa. Knick) kann durch kontinuierliche Veränderung der Spannung jeder beliebige Wert des Potentials E eingestellt werden.

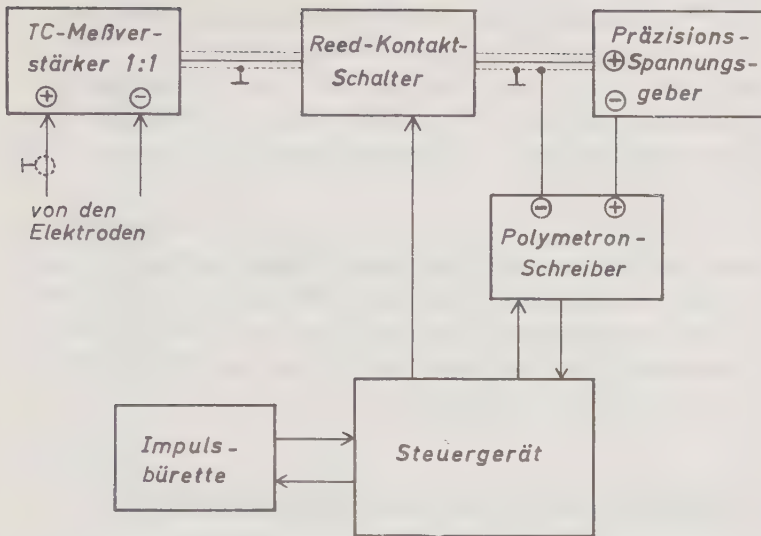


Abb. 8. Schema der Anordnung des elektronischen Teils der automatischen Titrierapparatur.

#### 6.2.4 Die Elektronik und die durch sie gesteuerten Regelvorgänge

##### 6.2.4.1 Möglichkeiten des Aufbaus der Elektronik

Für das in Kap. 6.1 angeführte Hauptproblem, das Feststellen, ob innerhalb der Zeit  $\Delta t$  die eingetretene Potentialänderung  $\Delta E$  kleiner als ein bestimmter, vorgegebener Wert ist, sind elektronisch verschiedene Lösungen möglich:

1. Messung der Spannung  $E$  mit einem Digitalvoltmeter, Speicherung des Meßwertes und digitaler Vergleich mit einer zweiten Messung. Unter Vorgabe einer gewissen Toleranz läßt sich dann aussagen, ob die Potentialwerte innerhalb oder außerhalb dieser Toleranz liegen. Da das Verfahren sehr teuer ist, schied es aus Kostengründen aus.

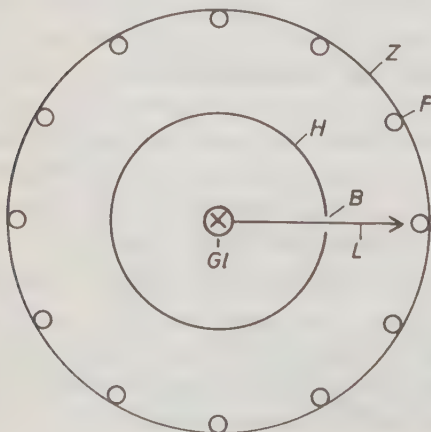
2. Analoge Speicherung eines Meßpunktes und Vergleich mit einem nach einer bestimmten Zeit abgegriffenen zweiten Meßpunkt (vgl. <sup>61)</sup>). Da der Vergleich im Zeitraum von 1 bis 999 Minuten vorwählbar erfolgen sollte, war bei den notwendigerweise vorgegebenen Toleranzen eine analoge Speicherung durch die "Eigenzeitkonstante" des Speicherkondensators nicht mehr möglich.

3. Anwendung eines speziell auf das Meßproblem ausgelegten Verfahrens auf überwiegend digitaler Basis, das wesentlich billiger ist, als ein digitales Verfahren nach 1. Leichter lösbar wurde das Meßproblem dadurch, daß für den Vergleich zweier Meßpunkte nur Änderungen des Potentials E interessierten, aber nicht deren Absolutwerte.

#### 6.2.4.2 Angewandetes Verfahren des Spannungsvergleichs

Ein Prinzipschaltbild der Steuerelektronik, die nach dem Prinzip arbeitet, Änderungen des Potentials E mit einer in Stufen einstellbaren Referenzspannung zu vergleichen, zeigt Abb. 9.

Um eine Auflösung von etwa 1 % zu erzielen, wurde folgende Anordnung gewählt:



|    |   |                  |
|----|---|------------------|
| H  | } | Hohlzylinder     |
| Z  |   |                  |
| F  |   | Fotodiode        |
| B  |   | Bohrung          |
| L  |   | Belichtung einer |
|    |   | Fotodiode        |
| Gl |   | Glühlampe        |

Abb. 10

Anordnung der Fotodioden zur Feststellung von Potentialänderungen.

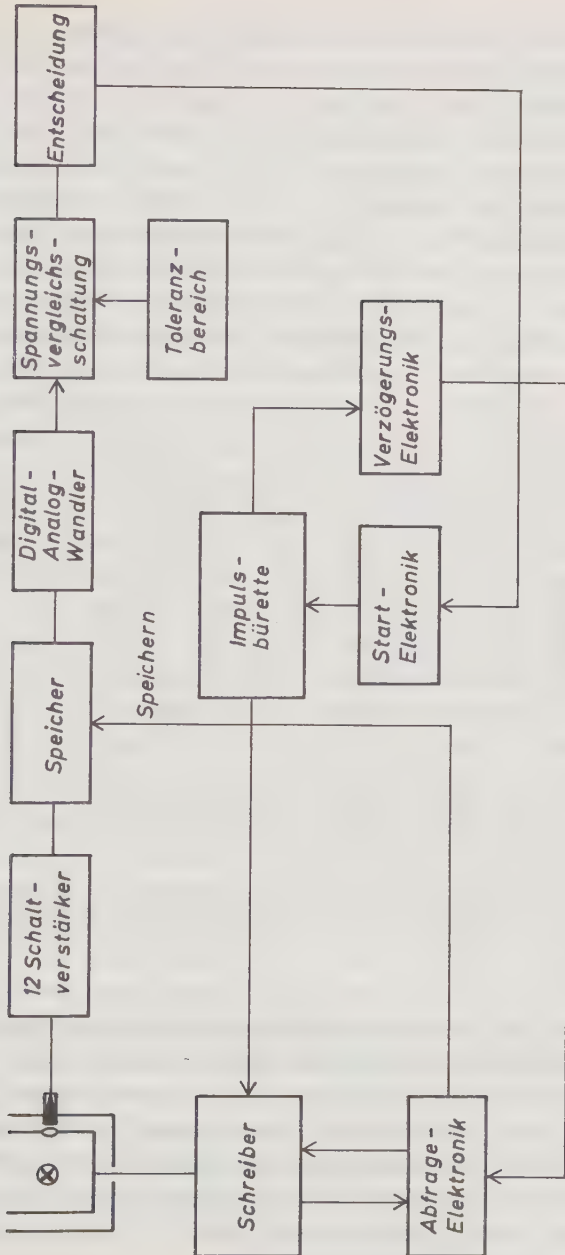


Abb. 9. Prinzipschaltbild der Steuerelektronik

An dem zur Registrierung der Potentialwerte benutzten Schreiber stand eine Achse zur Verfügung, die normalerweise zum Anschluß eines Hilfspotentiometers dient. Auf diese Achse wurde nun ein Getriebe (Übersetzungsverhältnis 1:20) angeflanscht, welches einen Hohlzylinder (H) drehte (siehe Abb.10). In der Mitte des Hohlzylinders wurde eine Lichtquelle (Glühlampe) angeordnet. Um den sich drehenden Hohlzylinder H wurden auf einem feststehenden Hohlzylinder (Z) 12 Fotodioden gleichmäßig verteilt. In der Höhe der Fotodioden enthielt der bewegliche Hohlzylinder H eine Bohrung (B). Eine Fotodiode wurde belichtet, wenn der vorher unterbrochene Weg zur Lichtquelle durch die Bohrung B freigegeben wurde (über die volle Schreiberbreite, 20 cm, machte der Hohlzylinder H 16 Umdrehungen). An jede Fotodiode schloß sich ein Schaltverstärker mit Betätigung eines Reed-Relais an. Der Kreis war speichernd, d.h. selbsthaltend, aufgebaut. Die den 12 Fotodioden zugeordneten Relais gaben ihre Information an den Digital-Analog-Wandler, der somit unabhängig vom Punkt des Beginns der Spannungsänderung eine der Anzahl der belichteten Fotodioden proportionale Spannung abgibt. Diese Spannung wurde mit einer ebenfalls in gleichen Stufen einstellbaren Referenzspannung, die der Toleranzbreite der Potentialänderung entsprach, verglichen. Hieraus resultierte die Entscheidung: Die Spannung ist nach der Zeit  $\Delta t$  a) innerhalb oder b) außerhalb des vorgegebenen Toleranzbereiches.

In Verbindung mit diesen Signalen wurden folgende Regelvorgänge ausgelöst:

1. Beim Drücken der Taste "Start" des Steuergeräts gibt die Impulsbürette auf ein Signal hin die vorher eingestellte Menge Titrierflüssigkeit zur Meßlösung. Nach beendeter Zugabe erhält das Steuergerät von der Bürette ein Signal; danach läuft eine von 1 bis 120 Sekunden einstellbare Verzögerungszeit ab, in der die Abstreifvorrichtung (Kap. 6.2.2) automatisch betätigt wird. Während dieser Vorgänge ist der Schreiber blockiert.
2. Es erfolgt Freigabe des Schreibers.

Das Potential zeigt, abhängig von Titriermittel, Lösungsmittel und Substanz, häufig den in Abb. 5 gezeigten Verlauf. Dabei liegt kurz nach der Zugabe des Titriermittels das Potential E noch nicht im ausnutzbaren Schreiberbereich (B), der in Abb. 5 schraffiert eingezeichnet wurde. Daher wird als nächstes mit Hilfe zweier Endkontakte (Mikroschalter) bei 2 % und 98 % des Schreiberbereichs festgestellt, ob E innerhalb des Schreiberbereichs liegt (Prüfdauer: 2 Sekunden). Liegt der E-Wert nicht innerhalb des Bereiches, dann wird eine einstellbare Verzögerungszeit von 0,5 bis 10 Minuten wirksam. Danach wiederholen sich die unter 2. beschriebenen Vorgänge.

3. Wenn E innerhalb des Meßbereichs des Schreibers liegt, beginnt die eigentliche Messung. Zuerst wird der Taktgeber der Meßzeit, also der Zeit, innerhalb der der Spannungsvergleich stattfinden soll, gestartet. Diese Meßzeit ist wählbar von 1 bis 999 Minuten. Die jeweils abgelaufene Zeit wird angezeigt. - Als nächstes erfolgt die Freigabe der Speicherschaltung der zu belichtenden Fotodioden.

Nach Ablauf der Meßzeit sind die folgenden beiden Fälle möglich:

a) Die Änderung  $\Delta E$  ist g r ö ß e r als dem vorgegebenen Toleranzwert entspricht (Die Potentialänderung ist zu groß, "Gleichgewicht" nicht vorhanden). - Die Meßzeit wird neu gestartet und gleichzeitig der Speicher gelöscht. Ein neuer Spannungsvergleich wird durchgeführt wie unter 3. beschrieben.

b) Die Änderung  $\Delta E$  ist k l e i n e r als dem vorgegebenen Toleranzwert entspricht ("Gleichgewicht" ist vorhanden). Daraufhin wird der Meßkreis durch den Reed-Kontakt-Schalter unterbrochen, wodurch auf dem Schreiberpapier der Gleichgewichtswert des Potentials markiert wird. Der Absolutwert des Potentials (Meßwert zwischen Meßelektrode und Kalomelelektrode) ergibt sich aus dem vom Schreiber aufgezeichneten Spannungswert mit Hilfe der eingestellten Kompensationsspannung.

Jetzt wird eine neue Messung gestartet, alle anderen Funktionen werden gelöscht. Die Vorgänge, wie unter 1. beschrieben, laufen automatisch ab. (Jedoch nur vor der ersten Zugabe muß zur Inbetriebsetzung des Geräts die Taste "Start" gedrückt werden.) Die Zahl der sich so wiederholenden Messungen ist vorwählbar von 1 bis 99. Die Anzahl der einzustellenden Messungen wird aus der Menge des zu titrierenden Gutes, dem Titer der Titrierlösung und dem an der Impulsburette für jede Einzelzugabe eingestellten Volumen Titrationsmittel berechnet. Ein Zählwerk zählt die bereits abgelaufenen Messungen. Nach Ablauf der Zahl der vorgewählten Messungen erfolgt keine neue Zugabe mehr. Der Schreiber wird blockiert.

### 6.3 Ergebnisse

Der Vorteil der automatischen Titrierapparatur ist neben der Arbeitersparnis darin zu sehen, daß unabhängig von einer individuellen Ablesung an einem Voltmeter (konventionelle Methode) mit der hier beschriebenen Apparatur das Gleichgewicht nach objektiv vorwählbaren, von jeder individuellen Ablesung unabhängigen Kriterien festgestellt wird. Die Apparatur erfüllt im Betrieb sämtliche vorgesehenen Funktionen ohne Störung. Nach dem Drücken der Taste "Start" ist die Anordnung bis zum Ende der Messung wartungsfrei.

Einen Ausschnitt aus einer vom Schreiber aufgezeichneten E-t-Kurve gibt Abb. 1 wieder.

Aus den Gleichgewichtspotentialen nach jeder Zugabe läßt sich die jeweilige Titrationskurve konstruieren.

Die maximal erreichbare Genauigkeit der Anordnung liegt bei 0,6 bis 1 %.

Die beschriebene Versuchsanordnung ist nicht nur zur automa-

tischen Registrierung von Redoxpotentialen geeignet. Jeder chemische oder physikalisch-chemische Vorgang, bei dem eine Meßgröße sich aperiodisch einem zeitlichen Grenzwert nähert, ist prinzipiell für eine Untersuchung mit Hilfe der automatischen Titrierapparatur geeignet. Die einzige Bedingung ist, daß sich die zu messende Größe durch einen Potentialwert ausdrücken läßt.

## 7. Zusammenfassung

Neue sulfongruppenhaltige Polymere mit Hydrochinon-Chinon-Redoxgruppen und deren Modells-substanzen wurden dargestellt. Weiterhin wurden neue methylenbrückenverknüpfte Zwei- und Dreikernverbindungen als Modells-substanzen für Phenol-Hydrochinon-Formaldehyd-Polykondensate hergestellt. An sämtlichen Modells-substanzen wurden Redoxuntersuchungen durch potentiometrische Titration vorgenommen; die Verbindungen sind mit ihren Redoxpotentialen in Tabelle 7 aufgeführt.

Für die Darstellung der Hydrochinonsulfon-Verbindung (Modells-substanzen für sulfongruppenhaltige Polymere) erwiesen sich zwei Methoden als gut geeignet:

1. Darstellung von Methoxy-diphenylsulfonen durch Friedel-Crafts-Kondensation und anschließende Entmethylierung. Die meisten Entmethylierungen wurden mit Bortribromid durchgeführt; infolge des Versagens der  $BBr_3$ -Entmethylierung bei den Verbindungen 29 und 30 wurde ein Eintopfverfahren der "acetylierenden Entmethylierung" (mit Pyridinhydrochlorid und Acetanhydrid) und anschließende Entacetylierung bei diesen Verbindungen erfolgreich angewendet.

2. Addition einer Sulfinsäure an ein Chinon. Nach dieser Methode gelang es, die Sulfone 24, 31, 35, 39 und 40 herzustellen; für Verbindung 24 bedeutet das einen Konstitutionsbeweis,

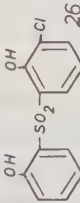
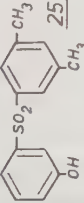
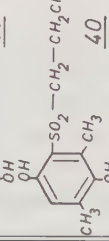
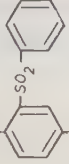
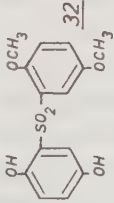
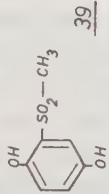
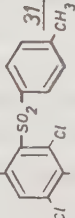
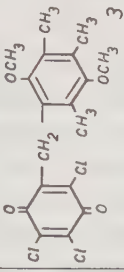
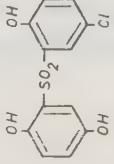
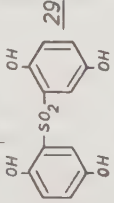
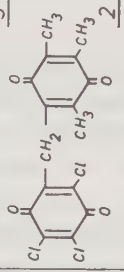
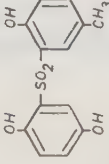
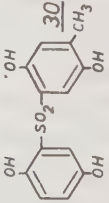
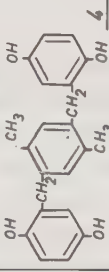
da sie auch nach Methode 1. darstellbar war. Nach einem Verfahren, bei dem intermediär eine Sulfinssäure entsteht (vgl. Kap. 4.2.1.5), war das Sulfon 32 erhältlich.

Als Ausgangsprodukte für die Kondensationsreaktionen wurden 3 neue aromatische Sulfochloride dargestellt (Kap. 4.2.1.1), die als Sulfonamide (Verbindung 6 auch als Sulfonsäurehydrazid) charakterisiert wurden. Das nur unrein erhaltene Sulfochlorid 14 ergab beim Versuch der Charakterisierung als Sulfonamid nicht das gesuchte Derivat, sondern ein Sulfonylid (16).

Die Sulfongruppe zeigte sich unter allen Bedingungen der Synthese als stabil.

Zur Darstellung der methylenbrückenverknüpften Verbindungen 1 und 4 wurden die entsprechenden Chlormethylverbindungen mit den Hydrochinonen kondensiert. Die Entmethylierung ( $\text{BBr}_3$ ) von 1 und anschließende Oxydation ergab das tetravalente Chinon 2, dessen eine Chinonkern mit 3 Methylgruppen und dessen andere Chinonkern dreifach chlorsubstituiert ist. Die Hydrochinone 1 und 4 ließen sich zu den Chinonen (3 und 5) oxydieren.

Zur Bestimmung der Redoxpotentiale wurden die methylenverbrückten Substanzen zweckmäßigerweise in dem bewährten System Eisessig/Wasser (1:1; v/v) mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{TiCl}_3$  potentiometrisch titriert. Für die sulfongruppenhaltigen Substanzen mußte infolge der Unbeständigkeit der oxydierten Form in allen untersuchten wäßrigen Medien ein neues Meßverfahren entwickelt werden. Da die Chinonform sich in wasserfreien Medien für eine Messung als ausreichend stabil erwies, wurde nach ausgedehnten Versuchen in wasserfreiem Eisessig (p.a.), der 0,2 m an trockenem Ammoniumacetat (als Leitsalz) war, mit Blei(IV)-acetat als Oxydationsmittel titriert. Dabei erwies sich die Verwendung selbst hergestellter Graphitelektroden aus Graphit von höchster Reinheit als außerordentlich erfolgreich, da an blanken Platinelektroden teilweise keine Einstellung konstanter Potentiale erfolgte.

| Verbindung                                                                          | E' <sub>O</sub> (mV) | Bemerkungen | Verbindung                                                                          | E' <sub>O</sub> (mV) | Bemerkungen | Verbindung                                                                         | E' <sub>O</sub> (mV) | Bemerkungen |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|
|  | 581                  | a           |  | 701,5                | a           |  | 702,5                | a           |
|  | 697,5                | a           |   | 694                  | a           |   | 577,5                | a           |
|  | 698,5                | a           |   | 700,5                | a           |   | 695                  | a           |
|  | 695                  | a           |   | 717,5                | a           |   | 578                  | b           |
|  | 700,5                | a           |   | 696                  | a           |   | 491,5                | b           |
|  | 696,5                | a           |   | 682                  | a           |   | 578                  | c           |

Erläuterungen:

a: titriert in wasserfreiem Eisessig (0,2 m an CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) mit Blei(IV)-acetat

b: titriert mit TiCl<sub>3</sub> in Eisessig/Wasser (1:1; v/v)

c: titriert mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig/Wasser (1:1; v/v)

Tabelle 7:  
Mittelpunktpotentiale (E') von Mehrkernverbindungen (gegen die gesättigte Kalomelelektrode bei 20 °C).

In Tabelle 7 sind 11 auf ihr Redoxverhalten untersuchte bivalente und tetravalente Zweikernverbindungen vom Typ des 2.5-Dihydroxy-diphenylsulfons, 3 2.5-Dihydroxy-phenylalkylsulfone und 3 methylenbrückenverknüpfte Verbindungen sowie Hydrochinon als Vergleichssubstanz nochmals zusammenfassend aufgeführt.

Die bivalenten Systeme vom Typ des 2.5-Dihydroxy-diphenylsulfons zeigen Redoxpotentiale, die um durchschnittlich 117 mV höher liegen als das Potential des unter identischen Bedingungen vermessenen Hydrochinons. Es zeigt sich ferner, daß Methyl- oder Chlorsubstituenten im Nicht-Hydrochinon-Kern eine Wirkung über die Sulfonbrücke hinweg auf die Erniedrigung ( $\text{CH}_3$ ) bzw. Erhöhung (Cl) des Redoxpotentials auszuüben scheinen. Sulfon 35 weist eine geringe, aber deutlich meßbare Potentialerhöhung von 7,5 mV gegenüber Verbindung 39 mit einer Methylseitenkette auf. Diese Potentialerhöhung bei 35 wird auf den 2-ständigen Chlorsubstituenten in der Äthylseitenkette zurückgeführt. Derartige Substituenteneffekte an Hydrochinonsulfonen messend zu erfassen, ermöglichte erst die neue Meßmethode.

Zwei Sulfone mit 2 Chlor- bzw. 2 Methylsubstituenten im sulfonsubstituierten Hydrochinonkern (31 und 40) wurden untersucht. Dabei zeigte sich, daß die beiden Chlorsubstituenten das Potential um 22,5 mV erhöhen und die beiden Methylgruppen das Redoxpotential um 125 mV senken, jeweils bezogen auf die unsubstituierten Hydrochinonsulfone. Diese Substituenteneffekte entsprechen ungefähr denen, die an 2,6-Dichlorhydrochinon und 2,6-Dimethylhydrochinon in Eisessig/Wasser (1:1) gemessen wurden. Sämtliche bivalenten Hydrochinonsulfone haben Indexpotentiale um 14,5 mV (theoretischer Wert: 13,86 mV bei 20 °C), ein Anzeichen dafür, daß univalente Zwischenstufen bei der Oxydation keine Rolle spielen.

Die beiden tetravalenten Sulfone 29 und 30 haben stark erhöhte Indexpotentiale (19 und 30 mV). Daraus lassen sich die

in Tabelle 6 wiedergegebenen, für die Substanzen charakteristischen Zahlenwerte errechnen. Die Anteile der Zwischenstufen  $H_2Q_2$  an der Gesamtkonzentration  $S$  betragen 65,7 % (29) und 84,0 % (30). Verbindung 29 hat ein ähnliches Indexpotential wie die entsprechend aufgebaute methylenbrückenverknüpfte Verbindung, 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan; offenbar hat die Art der Brücke hier keinen nennenswerten Einfluß auf das Indexpotential. Die tetravalente Verbindung 30 zeigt eine Titrationskurve mit einer kleinen, reproduzierbaren Stufe, die auf den Einfluß des Methylsubstituenten zurückgeführt wird.

Die vorliegende potentiometrische Redoxuntersuchung an Hydrochinonsulfonen ist die erste überhaupt an so empfindlichen Systemen durch kontinuierliche potentiometrische Titration durchgeführte Messung.

Die methylenbrückenverknüpfte tetravalente Zweikernverbindung 2 weist aufgrund ihres Substitutionstyps mit Chlor- bzw. Methylgruppen in den Chinonkernen eine starke Stufe bei 50 % Oxydation auf. Eine derartige Stufe wurde bisher bei tetravalenten Chinonsystemen (außer an der sulfonbrückenverknüpften Verbindung 30) nicht beobachtet. Bei einem Indexpotential von 104 mV ist die Zwischenstufe  $H_2Q_2$  bei 50 % Oxydation hier zu nahezu 100 % im Gleichgewicht, so daß sich die Titrationskurve formal aus den Teilkurven zweier isolierter Chinonsysteme zusammensetzen läßt. Die Zweikernverbindung 3 weist die ungewöhnliche Potentialerniedrigung von 74,5 mV durch Einführung der substituierten Benzylgruppe auf, bezogen auf unsubstituiertes Trichlor-benzochinon-(1.4). Die tetravalente Dreikernverbindung 4 zeigt als Besonderheit gegenüber ähnlichen Verbindungen bei der oxydativen Titration das langsame Ansteigen auf das jeweilige Gleichgewichtspotential, ohne den bei anderen Verbindungen bisher beobachteten raschen Anstieg und anschließenden langsamen Abfall auf den Endwert nach jeder Titrationsmittelzugabe zu zeigen. Das Mittelpunktspotential von 4 ( $E'_0 = 578 \text{ mV}$ ) liegt im erwarteten Bereich.

Bei einem Indexpotential von 14 mV hat die Differenz der Mittelpunktpotentiale der bivalenten Einzelschritte hier den aus statistischen Gründen zu erwartenden Wert von 18 mV.

Zwei Typen polymerer Sulfone mit Hydrochinongruppen, die den Beispielen der Modellsubstanzen entsprechen, wurden dargestellt: Vinylpolymere und Kondensationspolymere.

Durch radikalische Homopolymerisation und Copolymerisation mit Styrol wurden Polymere des Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfons erhalten. Das Monomere war zugänglich aus Chinon und 2-Chlor-äthan-sulfinsäure, anschließende Acetylierung und HCl-Abspaltung mit Triäthylamin. Durch alkalische oder saure Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppen in den Polymeren, bzw. Sulfochlorierung und Verseifung der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ - zu Sulfonsäuregruppen (wobei gleichzeitig Entacetylierung eintrat), wurden lineare und vernetzte Polyvinylsulfone erhalten. Bei diesen Substanzen ist die Hydrochinon-Redoxgruppe direkt über die  $\text{SO}_2$ -Brücke mit der polymeren Äthylenkette verbunden. Ein solcher Typ von Redoxpolymeren ist bisher nicht beschrieben worden. Mit Hilfe der S-Analysenwerte und der Austauschkapazität (bei dem sulfonsäuregruppenhaltigen Polymeren 47) konnten die Polymerisationsumsätze und die Kapazität an Hydrochinoneinheiten je Gramm Polymeres berechnet werden.

Ein Kondensationspolymeres wurde aus 2.2'.5.5'-Tetrahydroxydiphenylsulfid durch Kondensation mit Phenol und Formaldehyd und anschließende Oxydation der Sulfid- zu Sulfongruppen erhalten (auch ohne Phenolzusatz ließ sich ein entsprechendes Polymeres gewinnen). Durch Friedel-Crafts-Kondensationsreaktionen waren noch 5 weitere Polymere herstellbar (siehe Kap. 4.2.2), die jedoch statt Hydroxyl- noch Methoxygruppen aufwiesen. Aufgrund der extremen Unlöslichkeit der erhaltenen Produkte konnten bei Entmethylierungsversuchen jedoch keine Polymeren mit freien Hydrochinoneinheiten daraus gewonnen werden.

Eine Redoxmessung an Polymeren konnte infolge der Unbeständigkeit der oxydierten Form der Polymeren wegen der langen

Einstellzeiten der Gleichgewichtspotentiale nicht durchgeführt werden.

Eine automatische Titrierapparatur mit bisher nicht angewendeten experimentellen Besonderheiten wurde aufgebaut. Die Apparatur ermöglicht die vollautomatische Redoxtitration unabhängig von individuellen Potentialablesungen. Nach objektiven, einstellbar vorwählbaren Kriterien wird "Gleichgewicht" nach jeder Titriermittelzugabe festgestellt und danach das Gleichgewichtspotential automatisch registriert. Bei richtiger Programmierung ist die Apparatur nach dem Drücken der Taste "Start" bis zum automatisch erfolgenden Abschalten nach Ende der Titration wartungsfrei. An einigen der vorstehend beschriebenen Substanzen wurde die Apparatur getestet; sie arbeitet im Betrieb einwandfrei. Mit dieser Apparatur sollte es möglich sein, jeden Vorgang zu untersuchen, dessen zu messende Größe sich durch Potentialwerte ausdrücken läßt und die aperiodisch einem zeitlichen Grenzwert zustrebt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn G. WALENTOWITZ danken, unter dessen Leitung das den gestellten Anforderungen entsprechend ausgelegte Steuergerät der automatischen Titrierapparatur im Fritz-Haber-Institut gebaut wurde. Ferner gilt mein Dank den Herren Dr. W. STORCK für viele hilfreiche Diskussionen und Dr. D. REWICKI für die NMR-Spektren.

## 8. Experimenteller Teil

### Inhalt

1. Mehrkernverbindungen mit Methylenbrücken
2. Zweikernverbindungen mit Sulfonbrücken
  - 2.1 Ausgangsprodukte, Derivate
  - 2.2 Methoxy-diphenylsulfone, Tetraacetoxy-diphenylsulfone
  - 2.3 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen
3. Kondensationspolymere mit Sulfongruppen und Hydrochinon-einheiten
4. Monomere und Modellsubstanzen für Vinyl-Polyhydrochinon-sulfone
5. Polymere des Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfons
  - 5.1 Austauschkapazität
6. Die Redoxtitration
  - 6.1 Herstellung der Graphitelektroden
  - 6.2 "pH-Messung des Lösungsmittelgemisches aus wasser-freiem Eisessig (Merck, p.a.) und Ammoniumacetat
  - 6.3 Kontrolle des Titors der Blei(IV)-acetat-Lösung

Alle Entmethylierungen, acetylierende Entmethylierungen und Entacetylierungen wurden unter  $N_2$ -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem KOFLER-Schmelzpunktmikroskop bestimmt.

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer DK-2A in 95-proz. Äthanol (Merck "Uvasol") bei 20 °C aufgenommen (Bereich 195 - 300 nm).

Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer 237 von KBr-Preßlingen aufgenommen (Fehlergrenze: etwa  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer Varian A60A aufgenommen.

#### 1. Mehrkernverbindungen mit Methylenbrücken

##### 2.5-Dimethoxy-3.4.6-trimethyl-2'.5'-dihydroxy-3'.4'.6'-trichlor-diphenylmethan (1)

6 g 2.5-Dimethoxy-3.4.6-trimethyl-benzylchlorid (26,2 mMol) und 6,7 g 2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4) (31,4 mMol; 20 % Überschuß) wurden fein pulverisiert, gemischt und unter gereinigtem  $N_2$  auf 125 °C erhitzt. Bis zum Ende der HCl-Entwicklung wurde die Schmelze bei 110 °C gehalten. Die erkaltete Schmelze wurde aus Methanol und aus Benzol umkristallisiert. Ausb.: 7,0 g (66%). Tauchschmp. 189 - 190 °C.

##### [2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4)-yl-(6)] - [2.3.5-trimethyl-benzochinon-(1.4)-yl(6)]-methan (2)

1 g (2,46 mMol) des vorstehend beschriebenen Äthers wurde bei 80 °C in 100 ml Benzol gelöst. Unter Rühren wurden 3,7 g Bortribromid (14,8 mMol) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 3 Stunden bei 80 °C gehalten. Nach dem Abkühlen mit Eis wurde mit 40 ml Wasser zersetzt und das ausgefallene Produkt einige Male aus Methanol mit Natriumdithionit um-

kristallisiert. Bei Luftzutritt erfolgte sofort teilweise Oxydation unter Braunfärbung. Ausb.: 290 mg (31 %). Wegen der Unbeständigkeit des Hydrochinons wurden 290 mg des erhaltenen Produkts (0,77 mmol) in 50 ml Eisessig mit 151 mg  $K_2Cr_2O_7$  (0,514 mmol) in wenig Wasser und 2 Tropfen Schwefelsäure zum Chinon oxydiert (0,5 Stunden bei 100 °C). Ausb.: 170 mg (59 %). Schmp. 163-165 °C (aus Äthanol).

$C_{16}H_{11}Cl_3O_4$  (373,6) Ber. C 51,43 H 2,97 Cl 28,47  
Gef. C 51,32 H 2,73 Cl 28,67

2-[2.5-Dimethoxy-3.4.6-trimethyl-benzyl]-3.4.6-trichlor-benzochinon-(1.4) (3)

1,5 g des Hydrochinons 1 (3,7 mmol) in 100 ml Eisessig wurden mit 400 mg  $K_2Cr_2O_7$  (10 % Überschuß; in wenig Wasser gelöst) und 3 Tropfen Schwefelsäure erwärmt. Während des Abkühlens fiel das Chinon aus. Beim Umkristallisieren aus Ligroin und aus Eisessig fiel das Chinon hellorange aus. Nach zweitägigem Stehen über der Eisessig-Mutterlauge wurde die Substanz tiefrot und deutlich kristallin. Schmp. 172,5 bis 174,5 °C (aus Eisessig).

$C_{18}H_{17}Cl_3O_4$  (403,7) Ber. C 53,55 H 4,25 Cl 26,35  
Gef. C 53,27 H 4,28 Cl 26,57

2.5-Bis-[2.5-dihydroxy-benzyl]-1.4-dimethylbenzol (4)

10,15 g (50 mmol) 2.5-Bis-chlormethyl-1.4-dimethylbenzol in 80 ml Dioxan wurden unter  $N_2$  und Rühren bei 120 bis 130 °C langsam zu 55 g Hydrochinon in 50 ml Dioxan zugetropft. Anschließend wurde 6 Stunden ansteigend bis 140 °C kondensiert. Zur Reinigung wurde die warme Mischung in 2 l kochendes, dithionithaltiges Wasser eingetropft. Das ausgefallene weiße Produkt wurde in Äthanol gelöst und das gleiche Reinigungsverfahren wiederholt. Reinausbeute: 8 g (46 %). Schmp. 268 bis 270 °C (aus Äthanol/Wasser).

$C_{22}H_{22}O_4$  (350,4) Ber. C 75,41 H 6,33  
Gef. C 75,28 H 6,35

## 2.5-Bis-[benzochinon-(1.4)-yl-(6)-methyl]-1.4-dimethylbenzol (5)

8 g 2.5-Bis-[2.5-dihydroxy-benzyl]-1.4-dimethylbenzol (22.8 mMol) wurden unter Rühren und Erwärmen in 200 ml Eisessig gelöst und mit einer wäßrigen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lösung von 1,67 g Chromtrioxid (16,7 mMol) bei etwa 30 °C versetzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen in Eis wurde das intensiv gelbe Chinon abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig oder aus Ligroin/Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 5 g (63 %). Tauchschmp. 202 bis 204 °C (starke Zersetzung).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (346,4) Ber. 76,29 H 5,24

Gef. 76,19 H 5,36

## 2. Zweikernverbindungen mit Sulfonbrücken

### 2.1 Ausgangsprodukte, Derivate

#### 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (6)

41,4 g Hydrochinondimethyläther (0,3 Mol) wurden in 75 ml Chloroform gelöst und unter Rühren bei - 10 °C 100 ml Chlorsulfonsäure während 1 Stunde zugetropft. Das Kältebad wurde kurz entfernt und die Reaktionsmischung auf 5 °C erwärmt. Anschließend wurde der nochmals abgekühlte Ansatz unter Rühren in Eis/Wasser getropft. Zur vollständigen Lösung wurde noch etwas Chloroform zugegeben, die Chloroformphase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Das Chloroform wurde im Vakuum abgezogen und das Produkt aus etwa 250 ml Ligroin/Essigester umkristallisiert. Ausbeute: 42 %. Schmp. 114 bis 115 °C (Lit.<sup>18)</sup> 115 bis 116 °C; sublimiert).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_4\text{S}$  (236,7) Ber. C 40,60 H 3,83 Cl 14,98 S 13,55

Gef. C 40,85 H 3,65 Cl 14,98 S 13,69

Das Sulfochlorid ließ sich in ähnlicher Ausbeute und Reinheit auch ohne Chloroformzusatz herstellen. Nach NEITZEL<sup>19)</sup> wurde die  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe bestimmt (Fehlergrenze ca. 1 %). Die abgewogene Menge des Sulfochlorids (ca. 250 mg) wurde mit 40 ml n/10 NaOH und 15 ml Äthanol 20 Minuten am Rückfluß ge-

kocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit  $n/10$   $H_2SO_4$  gegen Phenolphthalein bis zur Entfärbung zurücktitriert.

### 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonamid

1,19 g 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (5 mMol) in 5 ml Tetrahydrofuran wurden tropfenweise mit 20 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Die Lösung wurde kurz auf 60 °C erwärmt, im Rotationsverdampfer eingeeengt und aus 40 ml Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 600 mg (55 %). Schmp. 147,5 bis 148,5 °C (Lit.<sup>20</sup>) 148 °C).

$C_8H_{11}NO_4$  (217,2) Ber. C 44,23 H 5,10 N 6,45 S 14,76  
Gef. C 44,38 H 5,09 N 6,58 S 14,62

### 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonsäure-[4-methoxy-phenyl]-ester (8)

1,19 g 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (5 mMol) wurden in 7 ml Aceton gelöst und auf einmal zur Lösung von 0,64 g Hydrochinon-monomethyläther (5 mMol) in 5 ml 1 n NaOH zugegeben. Es trat Erwärmung ein unter Bildung einer Emulsion. Nach 20 Minuten Rühren wurde in 75 ml Wasser gegossen und das ölige Produkt aus 20 ml Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g (93 %); Schmp. 94 bis 95 °C.

$C_{15}H_{16}O_6S$  (324,4) Ber. C 55,54 H 4,97 S 9,89  
Gef. C 55,80 H 5,00 S 9,79

### 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid (9)

Die Darstellung erfolgte ähnlich der des Sulfonamids aus 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid und 80-proz. Hydrazinhydrat in Tetrahydrofuran. Die Tetrahydrofuranschicht wurde abgetrennt und in Petroläther eingetropft. Das ausgefallene Produkt wurde aus Wasser oder Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 95 %; Schmp. 128 bis 132 °C (starke Zersetzung).

$C_8H_{12}N_2O_4S$  (232,3) Ber. C 41,37 H 5,21 N 12,06 S 13,81  
Gef. C 41,57 H 5,28 N 11,93 S 13,91

### 2.5-Bis-chlorsulfonyl-hydrochinondimethyläther (10)

5 g Hydrochinondimethyläther (36,2 mmol) wurden in 20 ml Chlorsulfonsäure eingetragen. Nach einstündigem Stehen wurde 4 Stunden auf 40 °C erwärmt und nach dem Abkühlen mit Eis/Wasser die überschüssige Chlorsulfonsäure zersetzt. Ausbeute: 2,4 g (20 %) (aus Acetonitril); Schmp. 220 °C.

$C_8H_8Cl_2O_6S_2$  (335,2) Ber. C 28,67 H 2,41 Cl 21,16 S 19,13  
Gef. C 28,68 H 2,22 Cl 21,31 S 19,02

Qualitativ ließ sich die Sulfochlorid-Gruppe durch die gelbe Färbung beim Kochen mit Ammoniumrhodanid in Äthanol nachweisen; beim Abkühlen entstand ein gelber Niederschlag unbekannter Zusammensetzung<sup>62)</sup>.

Quantitativ ließen sich nach der Methode von NEITZEL, wie beim 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid beschrieben, zwei Sulfochloridgruppen nachweisen.

NMR-Spektrum (in  $CD_3SOCD_3$ ):  $\tau = 2,61$  (s, 2H),  $\tau = 6,25$  (s, 6H); das auftretende Singulett für die  $OCH_3$ -Protonen deutet stark auf 2.5-Bis-chlorsulfonyl-hydrochinondimethyläther hin.

### 2.5-Bis-sulfonamido-hydrochinondimethyläther (11)

Aus dem Bis-sulfochlorid (10) und wäßrigem Ammoniak wurde ein farbloses, schwerlösliches Produkt erhalten, das sich aus Dimethylformamid/Äthanol umkristallisieren läßt. Tauch-Schmp. (Cu-Block) 335 bis 336 °C (starke Zersetzung).

$C_8H_{12}N_2O_6S_2$  (296,3) Ber. C 32,43 H 4,08 N 9,45 S 21,64  
Gef. C 32,48 H 4,31 N 9,48 S 21,52

### 2-Methoxy-3.5-dichlor-benzolsulfochlorid (12)

Unter Rühren wurden 57 g 2.4-Dichlor-anisol (0,322 Mol) zu 142 ml Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur zugetropft und die Mischung 45 Minuten bei 35 bis 40 °C gehalten. Die überschüssige Chlorsulfonsäure wurde mit Eis/konz. Salzsäure zersetzt. Das getrocknete Produkt wurde aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 15,2 g (17 %); Schmp. 92 bis 94 °C.

$C_7H_5Cl_3O_3S$  (275,6) Ber. C 30,51 H 1,83 Cl 38,60 S 11,64  
 Gef. C 30,42 H 1,63 Cl 38,72 S 11,98

### 2-Methoxy-3.5-dichlor-benzolsulfonamid (13)

Die Darstellung erfolgte ähnlich der des 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonamids. Aus Wasser/Äthanol Kristalle vom Schmp. 206 bis 208 °C.

$C_7H_7Cl_2NO_3S$  (256,1) Ber. C 32,83 H 2,76 Cl 27,69 N 5,47 S 12,52  
 Gef. C 33,14 H 2,88 Cl 27,50 N 5,56 S 12,65

### Sulfonylid (16)

Aus einem Chlorsulfonierungsansatz von 47,5 g 4-Chlorphenol (0,37 Mol) und 310 g Chlorsulfonsäure (Eiskühlung) wurden 45 g eines schwer zu reinigenden Sulfonierungsprodukts erhalten. 2 g dieses Sulfonierungsprodukts wurden mit 10 ml konz. wäbrigem Ammoniak bis auf 60 °C erwärmt und das entstandene, in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche, in DMF und DMSO etwas lösliche, weiße Produkt aus Aceton/DMSO umkristallisiert. Es ist in Natronlauge nicht löslich. Mit  $FeCl_3$  erfolgt keine Phenolreaktion. Schmp. 307,5 bis 308,5 °C (sublimiert).

$C_{12}H_6Cl_2O_6S_2$  (381,2) Ber. C 37,81 H 1,59 Cl 18,60 S 16,82  
 Gef. C 38,07 H 1,48 Cl 18,38 S 16,42

## 2.2 Methoxy-diphenylsulfone, Tetraacetoxy-diphenylsulfone

### 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-diphenylsulfon (17)

2 g 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (8,4 mMol) und 12 g Hydrochinondimethyläther (86,7 mMol) wurden in Gegenwart von 2,5 g wasserfreiem Zinkchlorid 20 bis 30 Minuten bei 190 bis 200 °C kondensiert (starke HCl-Entwicklung). Nachdem die Probe etwas abgekühlt war, wurde in Wasser gegossen und der überschüssige Hydrochinondimethyläther mit Wasserdampf abdestilliert. Der Destillierrückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 2,5 g (88 %); Schmp. 166 bis 168,5 °C (Lit.<sup>63)</sup> 168 bis 169 °C).

NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2,28$  (d,  $J = 3$  Hz, 2 H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe o-ständige Protonen),  $\tau = 2,89$  (dd,  $J = 3$  bzw. 9 Hz, 2 H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe p-ständige Protonen),  $\tau = 3,12$  (d,  $J = 9$  Hz, 2 H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe m-ständige Protonen),  $\tau = 6,14, 6,39$  (s, 12 H,  $\text{OCH}_3$ ).

In ähnlicher Weise wurden folgende Methoxy-diphenylsulfone dargestellt:

2.2'.5.5'-Tetramethoxy-4'-methyl-diphenylsulfon (18)

Aus 10 g 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (42,1 mMol) und 32,1 g Toluhydrochinondimethyläther (0,21 Mol) in Gegenwart von Zinkchlorid. Kondensationstemperatur: 90 bis 110 °C; Ausbeute: 10,0 g (67 %). Schmp. 193 bis 195 °C (aus Benzol und Äthanol).

NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2,25$  (d,  $J = 3$  Hz, 1H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe o-ständiges Proton im trisubstituierten Kern),  $\tau = 2,37$  (s, 1H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe o-ständiges Proton im tetrasubstituierten Kern),  $\tau = 2,88$  (dd,  $J = 9$  Hz bzw. 3 Hz, 1H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe p-ständiges Proton),  $\tau = 3,15$  (d,  $J = 9$  Hz, 1H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe m-ständiges Proton im trisubstituierten Kern),  $\tau = 7,25$  (s, 1H, zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe m-ständiges Proton im tetrasubstituierten Kern)  $\tau = 6,08, 6,14, 6,37$  (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ -Gruppen),  $\tau = 7,74$  (s, 3H, Aromaten- $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$  (352,4) Ber. C 57,94 H 5,72 S 9,10  
Gef. C 57,69 H 5,59 S 8,98

2.2'.5-Trimethoxy-5'-methyl-diphenylsulfon (19)

Darstellung aus 4,76 g 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (20 mMol) und 24,4 g 4-Methylanisol (0,2 Mol) mit Zinkchlorid. Kondensationstemperatur: 190 °C. Ausbeute: 5,7 g (88 %); Schmp. 155 bis 159 °C (aus Äthanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$  (322,4) Ber. C 59,61 H 5,63 S 9,95  
Gef. C 59,81 H 5,99 S 10,02

2.5.2'-Trimethoxy-5'-chlor-diphenylsulfon (20)

Aus 4,76 g 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid (20 mMol) und 19,95 g 4-Chlor-anisol (0,14 Mol) und Zinkchlorid. Kondensationstemperatur: 170 °C. Ausbeute: 5,9 g (86 %); Schmp. 198 bis 200 °C (aus Äthanol).

$C_{15}H_{15}ClO_5S$  (342,8) Ber. C 52,56 H 4,41 Cl 10,34 S 9,35  
Gef. C 52,60 H 4,35 Cl 10,58 S 9,64

2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dimethyl-diphenylsulfon (21)

Aus 6,2 g 2.5 Dimethoxy-benzolsulfochlorid (26,2 mMol) und 9 g 2.4-Dimethyl-anisol (66 mMol) in Gegenwart von  $ZnCl_2$ . Kondensationstemperatur: 150 °C. Ausbeute: 8,8 g (67 %); Schmp. 150,5 bis 152,5 °C (aus Äthanol).

NMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ ):  $\tau = 7,77$  (s, 3H),  $\tau = 7,73$  (s, 3H),  $\tau = 6,38$  (s, 3H),  $\tau = 6,15$  (s, 3H),  $\tau = 6,07$  (s, 3H). Im Aromatenprotonenbereich erscheinen die zur  $SO_2$ -Brücke o-ständigen Protonen bei  $\tau = 2,3$  (2H), die weiteren 3 Aromatenprotonen im Bereich  $\tau = 2,7$  bis 3,3 (die auftretenden Kopplungskonstanten beweisen eindeutig den angenommenen Substitutionstyp).

$C_{17}H_{20}O_5S$  (336,4) Ber. C 60,70 H 5,99 S 9,53  
Gef. C 60,82 H 5,97 S 9,67

2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dichlor-diphenylsulfon (22)

Die Darstellung erfolgte aus 5 g 2-Methoxy-3.5-dichlor-benzolsulfochlorid (18,2 mMol) und 6 g Hydrochinondimethyl-äther (43,4 mMol) in Gegenwart von Zinkchlorid bei 170 °C. Ausbeute: 3,2 g (47 %); Schmp. 178 bis 181 °C (aus Äthanol).

$C_{15}H_{14}Cl_2O_5S$  (377,3) Ber. C 47,76 H 3,74 Cl 18,80 S 8,50  
Gef. C 48,03 H 3,48 Cl 18,65 S 9,01

2.2'.5.5'-Tetraacetoxy-diphenylsulfon (27)

2,5 g 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-diphenylsulfon (7,4 mMol) und 15 g Pyridinhydrochlorid wurden mit einigen Tropfen Eisessig 3 Stunden auf 190 °C erhitzt. Unter Rühren wurden 6,45 g Acet-

anhydrid und etwa 5,5 g Pyridin zu der etwas abgekühlten Schmelze zugesetzt und bei 90 °C eine Stunde weitergerührt. Danach wurde die abgekühlte Lösung unter Rühren in Wasser gegossen. Ein helles, kristallines Produkt fiel aus, das abgesaugt wurde und zuerst mit verd. Essigsäure und dann mit Wasser ausgewaschen wurde. Ausbeute: 3,1 g (93 %). Es wurde aus 140 ml 85-proz. Essigsäure umkristallisiert. Schmp. 248 bis 250 °C.

$C_{20}H_{18}O_{10}S$  (450,4) Ber. C 53,33 H 4,03 S 7,12  
Gef. C 53,47 H 3,99 S 7,15

#### 2.2'.5.5'-Tetraacetoxy-4'-methyl-diphenylsulfon (28)

Die Darstellung erfolgte ähnlich der von Verbindung 27. Ausbeute: 90 %. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure und aus Benzol: Schmp. 190 bis 193 °C (Cu-Block).

$C_{21}H_{20}O_{10}S$  (464,5) Ber. C 54,31 H 4,34 S 6,90  
Gef. C 54,44 H 4,21 S 7,30

### 2.3 Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen

#### 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfon (29)

1 g 2.2'.5.5'-Tetraacetoxy-diphenylsulfon (2,2 mmol) wurden in 45 ml 32-proz. Salzsäure (p.a.) und 60 ml techn. absol. Äthanol suspendiert. Nach zweistündigem Erwärmen auf 80 bis 85 °C wurde die farblose Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus 60 ml Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 0,53 g (85 %); Schmp. 296 bis 299 °C (Zersetzung).

$C_{12}H_{10}O_6S$  (282,3) Ber. C 51,06 H 3,57 S 11,36  
Gef. C 51,21 H 3,55 S 11,20

#### 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon (30)

Darstellung aus 1,7 g 2.2'.5.5'-Tetraacetoxy-4'-methyl-diphenylsulfon (3,7 mmol) in ähnlicher Weise wie die 4'-unsubstituierte Verbindung 29. Ausbeute: 0,82 g (76 %).

$C_{13}H_{12}O_6S$  (296,3) Ber. C 52,70 H 4,08 S 10,82  
Gef. C 52,77 H 4,03 S 11,03

2.2'.5-Trihydroxy-5'-methyl-diphenylsulfon (23)

1,5 g 2.2'.5-Trimethoxy-5'-methyl-diphenylsulfon (4,65 mMol) wurden in 100 ml trockenem Benzol gelöst und tropfenweise unter Rückflußkochen mit 6,68 g (26,7 mMol) Bortribromid versetzt. Der Ansatz wurde 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt und nach dem Abkühlen das überschüssige Bortribromid mit Wasser zersetzt. Die Flüssigkeit wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus etwa 60 ml Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 1,3 g (fast quantitativ). Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus dithionithaltigem Wasser. Schmp. 176 bis 177,5 °C.

$C_{13}H_{12}O_5S$  (280,3) Ber. C 55,70 H 4,32 S 11,44  
Gef. C 55,73 H 4,36 S 11,66

Die drei folgenden Hydrochinonsulfon-Zweikernverbindungen wurden in ähnlicher Weise ebenfalls durch Entmethylierung mit Bortribromid hergestellt:

2.5.2'-Trihydroxy-5'-chlor-diphenylsulfon (24)

Aus 1,9 g 2.5.2'-Trimethoxy-5'-chlor-diphenylsulfon (5,6 mMol) und 7,98 g Bortribromid (31,9 mMol) in 125 ml Benzol. Ausbeute: 1,55 g (93 %); Schmp. 203 bis 207 °C (aus Wasser/Äthanol).

$C_{12}H_9ClO_5S$  (300,7) Ber. C 47,93 H 3,02 Cl 11,79 S 10,66  
Gef. C 48,07 H 3,23 Cl 11,96 S 10,53

2.2'.5-Trihydroxy-3'.5'-dimethyl-diphenylsulfon (25)

Darstellung aus 1,68 g 2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dimethyl-diphenylsulfon (5 mMol) mit 7,95 g  $BBr_3$  (31,9 mMol) in 125 ml Benzol. Ausbeute: 1,16 g (82 %); Schmp. 268 bis 272 °C (starke Zersetzung; aus Wasser/Äthanol).

$C_{14}H_{14}O_5S$  (294,3) Ber. C 57,13 H 4,79 S 10,90  
Gef. C 57,28 H 4,87 S 11,20

2.2'.5-Trihydroxy-3'.5'-dichlor-diphenylsulfon (26)

Aus 1,89 g 2.2'.5-Trimethoxy-3'.5'-dichlor-diphenylsulfon

(5 mMol) und 7,95 g  $\text{BBr}_3$  (31,9 mMol) in 170 ml Benzol. Ausbeute: 1,4 g (84 %); Schmp. 234 bis 235,5 °C (aus Wasser/Äthanol).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_5\text{S}$  (335,2) Ber. C 43,00 H 2,41 Cl 21,16 S 9,57  
Gef. C 42,85 H 2,56 Cl 21,18 S 9,48

2.5-Dihydroxy-2'.5'-dimethoxy-diphenylsulfon (32)

Die Aufarbeitung einer mit p-Benzochinon versetzten, angesäuerten Probe von 2.5-Dimethoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid in Wasser ergab ein weißes, bei 172,5 bis 175 °C schmelzendes Produkt (aus Wasser).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$  (310,3) Ber. C 54,19 H 4,55 S 10,33  
Gef. C 54,40 H 4,30 S 10,09

2.5-Dihydroxy-3.6-dichlor-4'methyl-diphenylsulfon (31)

4,28 g Natrium-p-toluolsulfinat (20 mMol) wurden in 25 ml Wasser gelöst und mit 20 ml Dioxan und 1,5 g Schwefelsäure (98-proz.) versetzt. Anschließend wurden 3,54 g 2.6-Dichlorbenzochinon (20 mMol) in 20 ml Dioxan langsam unter Rühren zugesetzt. Unter Erwärmen trat langsam Aufhellung der Chinonfarbe ein. Die Schwefelsäure wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, das Lösungsmittel fast ganz abgezogen und aus Äthanol/Wasser und dann aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Rohausbeute: nahezu quantitativ; Schmp. 110 bis 112,5 °C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}$  Ber. C 46,86 H 3,03 Cl 21,28 S 9,62  
Gef. C 47,06 H 2,87 Cl 21,23 S 9,83

### 3. Kondensationspolymere mit Sulfongruppen und Hydrochinon-einheiten

#### Polykondensat aus 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfid, Phenol und Formaldehyd (33)

2,5 g 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfid (10 mMol), 941 mg Phenol (10 mMol) und 1,59 ml 35-proz. Formalin (20 mMol) wurden in 8 ml Tetrahydrofuran/Dioxan (1:1) gelöst und nach Zusatz von 1 ml 32-proz. Salzsäure 2 Stunden bei 60 °C vorkondensiert. Nach etwa 30 Minuten bildete sich ein einheitliches, rot gefärbtes Gel. Anschließend wurde 2 Stunden bei 75 °C kondensiert, wobei sich das Polymere dunkler färbte. Das Produkt wurde mit Äthanol im Soxhlet extrahiert. Mit Wasser entquoll das Polymere stark. Es wurde zerkleinert und die Fraktion von 0,2 bis 0,5 mm ausgesiebt.

#### Polykondensat aus 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-diphenylsulfon, Phenol und Formaldehyd (34)

Zu 1 g des Polymeren 33 wurden 10 ml Acetanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Es trat Reaktion ein unter Rotviolett- später Braunfärbung. Der Ansatz wurde 4 Stunden auf 90 °C erhitzt und überschüssiges Acetanhydrid mit Eis/Wasser zersetzt. (Das IR-Spektrum einer zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser behandelten und getrockneten Probe zeigt die CO-Bande bei  $1761\text{ cm}^{-1}$ .) Das Produkt wurde mit Eisessig gewaschen und 2 Tage mit Eisessig/Acetanhydrid/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) zuerst unter Eiskühlung und später bei Raumtemperatur behandelt. Es resultierte ein hellgelbes, etwas sprödes Produkt. Eine mit Wasser extrahierte, getrocknete Probe zeigte im IR-Spektrum eine zusätzliche Bande bei  $1316\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SO}_2-$ ). Zur Abspaltung der Acetylgruppen wurde mit HBr/Eisessig bei langsam auf 100 °C steigender Badtemperatur 10 Stunden erwärmt, wobei sich die Probe langsam dunkler färbte. Das IR-Spektrum des mit Wasser gewaschenen, im Soxhlet mit Äthanol extrahierten und getrockneten Produkts zeigt nicht mehr die CO-Bande bei  $1761\text{ cm}^{-1}$ .

Ein Produkt, das dem vorstehend beschriebenen in seinen Eigenschaften entsprach, wurde erhalten, wenn das Polymere 33 mit Eisessig/ $H_2O_2$  bei Raumtemperatur behandelt wurde.

#### 4. Monomere und Modells-substanzen für Vinyl-Polyhydrochinon-sulfone

##### [2-Chlor-äthyl]-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (35)

65,2 g 2-Chlor-äthan-sulfochlorid (0,4 Mol) wurden mit 38,24 g  $Na_2S_2O_5$  in 200 ml Wasser zur 2-Chlor-äthan-sulfinsäure reduziert. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 25-proz. Natronlauge zwischen 3 und 5 gehalten und durch eine Glaselektrode mit gesättigter Kalomelgegenelektrode fortlaufend kontrolliert (vgl. <sup>44</sup>). Der mit 40 g 49-proz.  $H_2SO_4$  angesäuerte und vom entstandenen  $Na_2SO_4$  abfiltrierte Ansatz wurde so lange mit einer ca. 15-proz. Lösung von Benzochinon-(1.4) in Dioxan portionsweise versetzt, wie noch Entfärbung des Chinons eintrat (Verbrauch 30 g Benzochinon-(1.4)). Während der Dauer der Reduktion des Sulfochlorids und der Addition der Sulfinsäure an das Chinon wurde die Temperatur mit Hilfe eines Tauchkühlers zwischen -5 und 0°C gehalten. Durch kräftiges Rühren wurde für eine sehr gute Durchmischung gesorgt. Die noch schwach gefärbte Lösung wurde über Nacht bei 0 °C aufbewahrt und danach mit  $NaHCO_3$  auf pH 6 gebracht. Im Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Äthanol kurz gekocht und vom Ungelösten abfiltriert. Nach Zugabe von Äther zur alkoholischen Lösung fiel etwas anorganisches Salz aus und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft. Der helle ölige Rückstand kristallisierte beim Anreiben. Er wurde aus 200 ml Wasser umkristallisiert (farblose Kristalle) Schmp. 124.5-127,5 °C. Ausbeute: 39 g (59 % d.Th., bezogen auf eingesetztes Chinon).

$C_8H_{19}ClO_4S$  (236,7) Ber. C 40,60 H 3,84 Cl 14,98 S 13,55  
Gef. C 40,43 H 3,69 Cl 15,23 S 13,42

[2-Chlor-äthyl]-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon (36)

10 g [2-Chlor-äthyl]-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (42,3 mMol) wurden mit 81 g Essigsäureanhydrid (0,79 Mol) und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde mit 500 ml Eis/Wasser zersetzt und das ausgefallene Acetat abgesaugt. Ausbeute: 12,9 g (95 %). Zur Reinigung wurde aus Äthanol/Wasser 1:1 oder Petroläther/Benzol 8:1 umkristallisiert. Schmp. 108-110 °C. IR-Spektrum: 1776 und 1764  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClO}_6\text{S}$  (320,8)

Ber.: C 44,93 H 4,09 Cl 11,05 S 10,00

Gef.: C 45,07 H 4,14 Cl 11,15 S 10,14

Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon (37)

5 g [2-Chlor-äthyl]-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon (15,6 mMol) wurden in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 1,73 g trockenes Triäthylamin (17,1 mMol) in 10 ml Tetrahydrofuran bei 0-5 °C unter Rühren langsam zugetropft. Nach 3-stündigem Rühren wurde von dem entstandenen weißen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer im Vakuum eingedampft (20 °C Badtemperatur). Das farblose Öl erstarrte beim Anreiben. Schmp. 86,5 - 88 °C (aus Äthanol/Wasser). Ausbeute: 4,0 g (90 %). Im Aufschluß konnte kein Chlor nachgewiesen werden. IR-Spektrum (in KBr): 1764 (C=O), 982  $\text{cm}^{-1}$  (CH=CH<sub>2</sub>), 1313  $\text{cm}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>). NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2,32 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 6,12 (dd, 1H, J = 1 Hz bzw. 9 Hz), 6,49 (dd, 1H, J = 1 Hz bzw. 16 Hz), 6,84 (dd, 1H, J = 9 Hz bzw. 16 Hz), 7,27 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,41 (dd, 1H, J = 2,5 bzw. 8,5 Hz), 7,78 (d, 1H, J = 2,5 Hz). Die Signale der Vinyl- und Aromatenprotonen wurden näherungsweise als ABX-Spektren analysiert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$  (284,3) Ber. C 50,70 H 4,25 S 11,28

Gef. C 50,80 H 4,10 S 11,57

[2-Chlor-äthyl]-[2.5-bis-(2-tetrahydropyranyloxy)-phenyl]-sulfon (38)

2 g [2-Chlor-äthyl]-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (8.5 mmol) wurden mit 7,8 ml 2.3-Dihydropyran (85 mmol) und 1 mg p-Toluolsulfonsäure gerührt. Nach etwa 20 Min. begann sich eine weiße Substanz abzuscheiden und die Mischung erstarrte. Überschüssiges Dihydropyran wurde bei tiefer Temperatur im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in HCl-freiem Chloroform gelöst und die Chloroformlösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Beim Anreiben mit Äthanol kristallisierte der Tetrahydropyranyläther. Aus Äthanol wurden Kristalle vom Schmp. 109 bis 145 °C erhalten. Ausbeute: 1,56 g (46 %). IR-Spektrum:  $1316\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ClO}_6\text{S}$  (404,9) Ber. C 53,39 H 6,22 Cl 8,76 S 7,92  
Gef. C 53,45 H 6,20 Cl 8,81 S 7,82

Methyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon (39)

Methan-sulfinsäure wurde aus 15 g Methansulfochlorid (0,131 Mol) durch Reduktion mit 13,1 g Zinkstaub in wässriger Suspension bei Eiskühlung hergestellt. Zur Entfernung des Zinks wurde der Ansatz mit Sodalösung auf 90 °C erwärmt (pH 7 bis 8) und filtriert. Die abgekühlte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert (pH 2 bis 3) und mit einer alkoholischen Aufschlämmung von insgesamt 12 g p-Benzochinon (0,111 Mol) in Portionen unter Rühren versetzt. Die noch schwach gefärbte Lösung wurde mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand mit Benzol/Äthanol ausgekocht. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 8,2 g (39 %, bezogen auf das Chinon). Weitere Reinigung erfolgte durch Behandeln der Substanz mit aktiviertem Aluminiumoxid. Schmp. 139-142 °C. IR-Spektrum:  $1138\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$  (188,2) Ber. C 44,67 H 4,28 S 17,04  
Gef. C 44,66 H 4,13 S 17,60

[2-Chlor-äthyl]-[2.5-dihydroxy-4.6-dimethyl-phenyl]-sulfon (40)

Wie beim [2-Chloräthyl]-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon beschrieben, wurde 2-Chlor-äthan-sulfinsäure (1/3 Ansatz) mit 12,8 g 2.6-Dimethylbenzochinon-(1.4) (94 mMol) in Dioxan/Äthanol umgesetzt. Ausbeute: 8,8 g (35 %, bezogen auf eingesetztes Chinon). Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther. Schmp. 119-120,5 °C. IR-Spektrum: 3534 und 3344  $\text{cm}^{-1}$  (OH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_4\text{S}$  (264,7) Ber. C 45,37 H 4,95 Cl 13,39 S 12,11  
Gef. C 45,43 H 4,80 Cl 13,38 S 12,23

[2-Chlor-äthyl]-[2.5-diacetoxy-4.6-dimethyl-phenyl]-sulfon (41)

Darstellung wie [2-Chlor-äthyl]-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon. Ausbeute: 90 % (aus Benzol/Petroläther). Schmp. 111-113 °C. IR-Spektrum: 1738 und 1761  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClO}_6\text{S}$  (348,8) Ber. C 48,21 H 4,91 Cl 10,17 S 9,19  
Gef. C 48,22 H 4,79 Cl 10,09 S 9,64

5. Polymere des Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfons

Die Polymerisationsversuche wurden in starkwandigen Jenaer Glas-Ampullen ausgeführt. Nach dem Einwiegen der Substanzen in die Ampulle wurde diese mehrfach mit Reinstickstoff gespült und entgast und anschließend bei Ölpumpenvakuum abgeschmolzen.

Poly[vinyl-(2.5-diacetoxy-phenyl)-sulfon] (42)

500 mg Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon wurden unter Initiierung durch 5 mg Dibenzoylperoxid 40 Stdn. bei 100 °C polymerisiert. Das leicht gefärbte Produkt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Benzol/Petroläther gereinigt. Die schwerstlösliche Fraktion (70 mg; 14 %) zeigte nicht mehr die Vinylbande bei 982  $\text{cm}^{-1}$ . IR-Spektrum: 1764  $\text{cm}^{-1}$  (CO), 1316  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$(C_{12}H_{12}O_6S)_n$  (284,3)<sub>n</sub> Ber. C 50,70 H 4,25 S 11,27  
Gef. C 50,50 H 4,29 S 11,49

Eine Probe dieses Poly[vinyl-(2.5-diacetoxy-phenyl)-sulfons] konnte im Handversuch mit 32 % Salzsäure/Äthanol bei 80° zum freien Poly[vinyl-(2.5-dihydroxy-phenyl)-sulfon] verseift werden (Fehlen der CO-Bande bei 1770 cm<sup>-1</sup>). IR-Spektrum: 1136 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

Copolymeres von Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon und Styrol (43)

5,685 g Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon (20 mMol) und 4,166 g dest. Styrol (40,1 mMol) wurden mit 80 mg Dibenzoylperoxid (0,82 Gew. %) 186 Std. bei 95 °C copolymerisiert. Das Polymere wurde in Benzol mit wenig Acetonzusatz gelöst und unter starkem Rühren in Methanol eingetropft. Dieses Reinigungsverfahren wurde noch zweimal wiederholt. Nach dem Trocknen wurden 7,0 g eines weißen Produktes erhalten. IR-Spektrum: 1764 cm<sup>-1</sup> (CO).

Gef. S 6,35

Copolymeres von Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon und Styrol (46)

1 g Copolymeren 43 wurde in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 500 mg Kaliumhydroxid (8,92 mMol) in 20 ml Wasser, 10 ml Methanol und 10 ml Benzol zugesetzt. Die Mischung wurde unter starkem Rühren 4 Std. bei 50 °C (Badtemperatur) gehalten (Eine zuerst auftretende Fällung löst sich nach 30 Min auf.) Nach dem Abkühlen wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, der größte Teil der Flüssigkeit im Vakuum abgezogen und das ausfallende Produkt (900 mg) zur Reinigung dreimal aus Tetrahydrofuran/Petroläther umgefällt. Im IR-Spektrum ist die CO-Bande bei 1764 cm<sup>-1</sup> abwesend.

Gef. S 6,54

Copolymeres von Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon, Styrol und Divinylbenzol (44)

5 g Vinyl-[2.5-diacetoxy-phenyl]-sulfon (17,6 mMol), 2,04 g dest. Styrol (19,55 mMol) und 252,5 mg dest. techn. Divinylbenzol (1,96 mMol) wurden mit 10 mg Dibenzoylperoxid 90 Stdn. bei 95 °C polymerisiert. Das Polymere wurde grob zerkleinert und mit Methanol im Soxhlet extrahiert. Hierbei wurden aus 7,00 g Harz 2,50 g Vinyl-[2,5-diacetoxy-phenyl]-sulfon extrahiert. Das Polymere wurde getrocknet, gemahlen und gesiebt. Für weitere Versuche wurde die Fraktion zwischen 0,2 und 0,5 mm Ø Korngröße verwendet. Analytisch gefundener S-Gehalt: 6,27 %. IR-Spektrum:  $1764\text{ cm}^{-1}$  (CO).

Sulfoniertes Copolymeres von Vinyl-[2.5-dihydroxy-phenyl]-sulfon, Styrol und Divinylbenzol (47)

4,2 g des Copolymeren wurden mit 25 ml Chlorsulfonsäure übergossen und 24 Stdn. stehen gelassen. Die überschüssige Chlorsulfonsäure wurde mit Eis zersetzt und anschließend die Mischung 1 Stunde auf 50-55 °C erwärmt. Das abgesaugte Produkt wurde in einer Säule gründlich mit dest. Wasser ausgewaschen und danach mit 15-proz. KCl-Lösung in die K-Form überführt. Das schwach gelbliche Harz wurde über Schwefelsäure teilweise getrocknet (restlicher Wassergehalt: 9,43 %). Das so behandelte Harz konnte ohne merkbare Veränderung längere Zeit aufbewahrt werden. Die CO-Bande bei  $1764\text{ cm}^{-1}$  ist im IR-Spektrum abwesend.

Gef. S 14,62

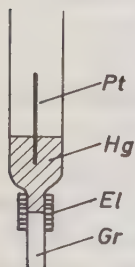
5.1 Die Austauschkapazität

dieses Harzes wurde bestimmt, wie von MANECKE und STORCK<sup>64)</sup> beschrieben und beträgt 2,85 mÄqu./g Trockengewicht (Durchschnittswert).

## 6. Die Redoxtitration

Die Redoxtitration wurde in der in der Diplomarbeit beschriebenen Apparatur auf die dort angegebene Weise ausgeführt<sup>15)</sup>. Teilweise (vgl. Kap. 5.3.2) wurden Graphitelektroden und Tefloflex-Hähne verwendet. Der Aufbau der automatischen Titrierapparatur ist in Kap. 6 beschrieben.

### 6.1 Herstellung der Graphitelektroden



Die teilweise anstelle von Platin-Elektroden verwendeten Graphitelektroden zeigen folgenden Aufbau (nebenstehende Abbildung). Ein auf 3 mm  $\phi$  verengtes Glasrohr wurde mit einem eng anliegenden Elkosilschlauch (El) von 2,5 mm lichter Weite überzogen. Bündig sich an das Glas anschließend, wurde ein Graphitzylinder (Gr) von 3 mm  $\phi$  und 7 mm Länge in das überstehende Ende des Elkosilschlauches eingesetzt. Die mit der Lösung in Berührung stehende Graphitoberfläche betrug etwa 75 mm<sup>2</sup>. Der elektrische Kontakt wurde über Quecksilber (Hg), in das ein Platindraht (Pt) eintauchte, hergestellt.

Vor seiner Verwendung wurde der Elkosil-Schlauch zur Entfernung der Weichmacher einen Tag auf 180 °C erhitzt. Elkosil ist ein weicher Silikonkautschuk (Hersteller: Fa. Elkoflex, Berlin-Spandau).

Der verwendete Graphit höchster Reinheit hatte die Bezeichnung EK 586 (Ringsdorf-Werke, Bad Godesberg).

### 6.2 "pH"-Messung des Lösungsmittelgemisches aus wasserfreiem Eisessig (Merck, p.a.) und Ammoniumacetat (p.a.)

pH-Messungen in wasserfreiem Eisessig sind infolge des Fehlens einer für dieses Medium definierten pH-Skala problema-

tisch<sup>65)</sup>. Um jedoch zu einer jederzeit nachprüfbaren Charakterisierung des Lösungsmittelgemisches aus wasserfreiem Eisessig, der 0,2 m an Ammoniumacetat war, zu gelangen, wurde der "pH-Wert gemessen, als handelte es sich um eine pH-Messung in einem wäßrigen Medium: Mit Hilfe einer Meßkette, bestehend aus einer Glaselektrode mit Thalamidableitung und einer Thalamidelektrode wurde ein Präzisions-pH-Meter (Typ 35, Fa. Knick) mit Standardacetatpuffer (pH = 4,65) und einem Kaliumhydrogenphthalatpuffer (pH = 3,3) geeicht. Anschließend wurde die Kalomelelektrode in einen Heber überführt, der 2 Tage lang in der zu messenden Lösung äquilibriert worden war. Nachdem auch die Glaselektrode (Schott und Gen., pH 0...11,1000 M  $\Omega$ ) in die zumessende Eisessiglösung eingetaucht worden war, wurde 3 Minuten nach dem Eintauchen der Glaselektrode in die zu messende Lösung der "pH-Wert am pH-Meter abgelesen.

Sowohl in dem reinen Lösungsmittelgemisch (Eisessig p.a., 0,2 m an  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) als auch in austitrierten Lösungen der Hydrochinonsulfon-Redox titrationen wurde auf diese Weise ein "pH" von 1,69 bis 1,70 gemessen.

### 6.3 Kontrolle des Titers der Bleitetraacetat-Lösung (vgl. <sup>67)</sup>)

5 ml der zu prüfenden ca. 0,05 n  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ -Lösung in Eisessig, der 0,2 m an  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  war, wurde mit einer Lösung von 6 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Kaliumjodid in 50 ml Wasser versetzt. Nach kurzem Stehen wurde das freigesetzte Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung des zugesetzten Stärke-Indikators titriert. 1 ml verbrauchte Thiosulfat-Lösung entspricht 22,18 mg Blei(IV)-acetat.

## 9. Literaturverzeichnis

- 1) G. MANECKE, Angew. Makromolekulare Chem. 4/5 (1968) 26
- 2) R. GRIESSBACH, H. LAUTH und E. MEIER, Pat. Anm.vom 8.6. 1944, Aktenzeichen F 7608-IVb/85b; H. LAUTH, DBP 972626 (1944); C. 1960, 8640
- 3) G. MANECKE und H.J. FÖRSTER, Makromolekulare Chem. 52 (1962) 147
- 4) G. MANECKE und H.J. PANOCH, Makromolekulare Chem. 96 (1966) 1
- 5) G.MANECKE und H.-J. BEYER, Makromolekulare Chem. 105 (1967) 59
- 6) G. MANECKE und R. MÖLLEKEN, Makromolekulare Chem. 105 (1967) 73
- 7) G. MANECKE und D. ZERPNER, Makromolekulare Chem. 108 (1967) 198
- 8) A. S. LINDSEY, M.E. PEOVER und N. G. SAVILL, J. chem. Soc. (London), 1962, 4558
- 9) H. G. CASSIDY und R. E. MOSER, J. org. Chemistry 30 (1965) 2602
- 10) E. J. GOETHALS, Mededel. Vlaamse Chem. Vereniging 28 (1966) 23
- 11) J.B. ROSE, Chem. and Ind. 1968, 461
- 12) E. J. GOETHALS, J. Macromol. Sci.- Revs. Macromol. Chem., Vol. C2, 1968, 73
- 13) I. H. SPINNER, W. D. RAPER und W. METANOMSKI, Can.J. Chem. 41 (1963) 483
- 14) I. H. SPINNER, H. P. KASSERRA und W. METANOMSKI, Can.J. Chem. 42 (1964) 554
- 15) H.-J. BEYER, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1965
- 16) L. I. SMITH und C. W. MACMULLEN, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 629

- 17) a) H. KÄMMERER und M. HARRIS, Makromolekulare Chem. 62  
(1963) 18  
b) H. KÄMMERER und M. HARRIS, J. Polymer Sci. A, 2 (1964)  
4003
- 18) D. D. CHAPMAN, E. T. JONES, H. S. WILGUS, III, D. H.  
NELANDER und J. W. GATES, JR., J. org. Chemistry 30  
(1965) 1520
- 19) F. NEITZEL, Chemiker-Ztg. 43 (1919) 500
- 20) E. H. HUNTRESS und F. H. CARTEN, J. Amer. chem. Soc. 62  
(1940) 511
- 21) H. BURTON und E. HOGGARTH, J. chem. Soc. (London), 1945,  
14
- 22) D. B. FREMANN und A. N. HAMBLY, Australian J. Chem. 10  
(1957) 239
- 23) F. L. BENTON und T. E. DILLON, J. Amer. chem. Soc. 64  
(1942) 1128; D. L. MANSON und O. C. MUSGRAVE, J. chem.  
Soc. (London), 1963, 1011
- 24) V. PREY, Ber. dtsh. chem. Ges. 74 (1941) 1219; 75 (1942)  
350 und 445
- 25) O. HINSBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 27 (1894) 3259
- 26) J. WALKER, J. chem. Soc. (London), 1945, 630
- 27) R. A. BELLARE und K. GANAPATHI, Proc. Ind. Acad. Sci.  
34 A (1951) 17
- 28) R. ANSCHÜTZ, Ann. Chem. 415 (1917) 64; R. ANSCHÜTZ und  
L. HODENIUS, Ann. Chem. 415 (1918) 74; DRP. 714441, C. 1942,  
I, 2066
- 29) S. SMILES und R. LEROSIGNOL, J. chem. Soc. London, 89  
(1906) 696
- 30) W. BORSCHKE und R. FRANCK, Ann. Chem. 450 (1926) 75
- 31) USP 2943097 (28.6.1960), Erf. M. T. BEACHEM
- 32) W. BORSCHKE und B. G. B. SCHOLTEN, Ber. dtsh. chem. Ges.  
50 (1917) 596

- 33) H. J. BARBER und S. SMILES, J. chem. Soc. (London), 1928, 1141
- 34) H. BURTON und S. B. DAVID, J. chem. Soc. London, 1952, 2193
- 35) M. SCHUBERT, J. Amer. chem. Soc 69 (1947) 712
- 36) W. ALCALAY, Helv. chim. Acta 30 (1947) 578
- 37) DRP 175070, Badische Anilin- und Sodafabrik; C. 1906, II, 1466
- 38) G. MANECKE, Z. f. Elektrochemie 57 (1953) 189
- 39) L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966
- 40) I. H. SPINNER, J. YANNOPOULOS und W. METANOMSKI, Can. J. Chem. 39 (1961) 2529
- 41) H. DIEFENBACH, F. H. MÜLLER und H. RINGSDORF, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 209 (1966) 141
- 42) H. DIEFENBACH, H. RINGSDORF und R. E. WILHELMS, Polymer Letters 5 (1967) 1039
- 43) Fr. P. 1363046 (1963), Badische Anilin- und Sodafabrik AG., Erf. H. DISTLER und H.A. BRAUNS; C.A. 62 (1965) 448 d
- 44) DBP 913177 (1952), Farbenfabriken Bayer AG., Erf. R.PÜTTER und F. SUCKFÜLL; C. 1954, 11547
- 45) W. E. PARHAM und E. L. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 70 (1948) 4187; W. E. PARHAM und D. M. De LAITSCH, J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 4962
- 46) R. STERN, J. ENGLISH, JR. und H. G. CASSIDY, J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 5797
- 47) W. METANOMSKI, Dissertation, Toronto 1964
- 48) C. W. N. CUMPER, J. F. READ und A. J. VOGEL J. chem. Soc. (London), A, Inorg. Phys. Theoret. 1966, 239
- 49) M. PROCHÁZKA und M. PALÁČEK, Coll. Czech. chem. Comm. 32 (1967) 3049

- 50) R. G. BATES, Elektrometric pH-Determinations, John Wiley & Sons Inc., New York (1954)
- 51) K. WALLENFELS und W. MÖHLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 76 (1943) 924
- 52) W. M. CLARK, Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems, Williams and Wilkins Comp., Baltimore (1960)
- 53) L. MICHAELIS in A. WEISSBERGER, Physical Methods of Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York (1949), Part 2, S. 1713 ff.
- 54) D. B. KVALNES, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 670
- 55) L. F. FIESER und M. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 491
- 56) R. M. SCRIBNER, J. org. Chemistry 31 (1966) 3671
- 57) O. TOMÍČEK und A. HEYROVSKÝ, Coll. Czech. chem. Comm. 15 (1950) 997
- 58) R. MÖLLEKEN, Dissertation, Freie Universität Berlin (1969)
- 59) H. J. PANOCH, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1963)
- 60) H. J. FÖRSTER, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1961)
- 61) P. BOLDT und H. LACKNER, Chemie -Ing.-Techn. 35 (1963) 707
- 62) I. REMSDEN und H. J. TURNER, Amer. chem. J. 25 (1901) 198;  
E. H. HUNTRESS und F. H. CARTEN, J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 3446
- 63) USP 3125604 (17. 3. 64), Erf. G. B. BOBBINS; C.A. 61 (1964) 4271 g
- 64) G. MANECKE und W. STORCK, Makromolekulare Chem. 75 (1964) 159
- 65) O. TOMÍČEK und A. HEYROVSKÝ, Coll. Czech. chem. Comm. 15 (1950) 984
- 66) R. C. FUSON und C. H. MCKEEVER in Organic Reactions, Vol.1, S. 69
- 67) L. F. FIESER, M. FIESER, Reagents of organic synthesis, John Wiley and Sons Inc., New York (1967), S. 537
- 68) G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1957), S. 272



## L e b e n s l a u f

Am 6.2.1940 wurde ich, Hans-Jürgen Beyer, als Sohn des kfm. Angestellten Werner Beyer und seiner Ehefrau Anny, geb. Bornemann in Pößneck in Thüringen geboren.

1946 wurde ich in Celle-Wietzenbruch eingeschult und besuchte ab 1950 die Hermann-Billing-Schule in Celle. 1959 schloß ich die Schulausbildung mit dem Abitur ab.

Im SS 1959 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert. Im SS 1962 legte ich die Diplomvorprüfung ab. Nachdem ich im SS 1964 die Diplomprüfung für Chemiker bestanden hatte, begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Über die Synthese und das Redoxverhalten einiger molekulareinheitlicher Phenol-Hydrochinon-Formadehyd-Kondensate", die ich im WS 1965/66 beendete. Im Januar 1966 begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation.





